This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 471650

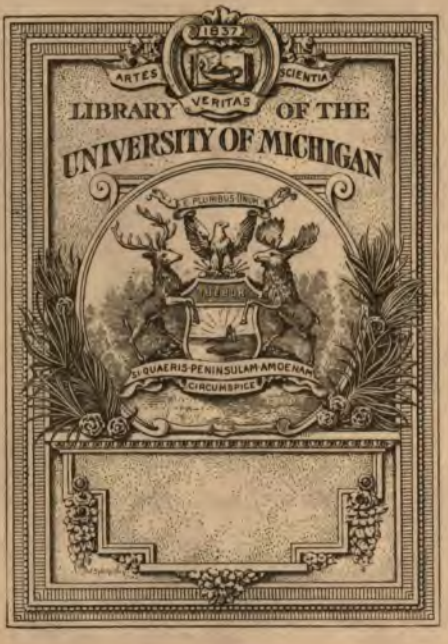
DIE THEORIE DES FÄRBEPROZESSES

VON

L. PELET-JOLIVET

DRESDEN
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

Digitized by Google



Digitized by Google

TP
892
.P382

Digitized by Google

Digitized by Google

DIE THEORIE
DES
FÄRBEPROZESSES

VON

L. PELET-JOLIVET
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT LAUSANNE

MIT 14 ABBILDUNGEN UND MEHREREN TABELLEN

DRESDEN 1910
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

Digitized by Google

Alle Rechte vorbehalten.
Copyright 1910 by Theodor Steinkopff, Dresden.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Vorwort.

Das Färbeproblem erfreut sich zurzeit der gespanntesten Aufmerksamkeit seitens einer großen Zahl von Gelehrten und Industriellen. Zahlreiche Theorien sind aufgestellt, zahlreiche Anschauungen im Laufe der letzten zwanzig Jahre zum Ausdruck gebracht worden, auch die Zahl der experimentellen Untersuchungen hat bedeutend zugenommen. Anfangs wurde die Fixierung des Farbstoffes auf der Textilfaser mit der Hypothese einer einfachen Verbindung erklärt, aber neuere Studien zeigen, daß Erscheinungen verschiedenster Art bei dem Färbeprozeß auftreten und daß das Problem an sich sehr kompliziert ist.

Man braucht sich also nicht darüber zu wundern, daß die zahlreichen Forscher, die sich mit der Färbetheorie beschäftigt haben, verschiedene Hypothesen aufstellten und daß man nicht am Anfang bereits zu einer vollständigen, alles umfassenden Anschauung gelangte.

Man muß auch dem Umstand Rechnung tragen, daß die Beobachtungen und quantitativen Bestimmungen schwierig und oft wenig genau sind und daß die Untersuchungsmethoden in jedem Einzelfall erst gefunden werden müssen. Dazu kommt noch, daß uns die eigentliche Natur der Fasern unbekannt ist und daß die Farbstoffe meist Produkte sind, deren Reinigung Schwierigkeiten bietet. So wird man verstehen, warum die gemachten Fortschritte nur langsam aufeinander folgten, und wird die Rolle zu würdigen wissen, welche den nacheinander vorgebrachten hypothetischen Anschauungen und den damit verknüpften Erörterungen notwendigerweise zukommen mußte.

In den letzten Jahren haben die Studien über die Adsorption und die Berührungselektrisierung, die einen so wichtigen Platz im Färbeprozeß einnehmen, der Färbetheorie eine ganz neue Richtung gegeben.

In der vorliegenden Arbeit wollten wir den gegenwärtigen Stand der Färbetheorie darlegen und sämtliche neueren Untersuchungen

284621

Digitized by Google

auf diesem Gebiete zusammenfassen. Wir befolgten dabei nachstehende Einteilung:

Geschichtliche Einleitung.
Allgemeine Eigenschaften der Farbstofflösungen.
Die Adsorption.
Die Berührungselektrisierung.
Beziehungen zwischen Adsorption und Berührungselektrisierung. Kapillaraufstieg.
Folgeerscheinungen der Berührungselektrisierung.
Relative Echtheit und Widerstandsfähigkeit der Färbungen.
Diskussion des Charakters der Farbverbindung.

Mehrere der in diesem Werke geäußerten Anschauungen müssen als Arbeitshypothesen betrachtet werden, die zur Anregung neuer Erörterungen und Untersuchungen dienen sollen.

Dieses Buch ist nicht nur für theoretische und praktische Chemiker bestimmt, die sich für den Färbeprozeß interessieren, sondern auch für alle diejenigen, die sich von wissenschaftlichen oder industriellen Gesichtspunkten aus mit Fragen beschäftigen, die den Kolloidzustand der Materie betreffen.

Die Literatur wurde bis Mitte 1909 berücksichtigt. Das Manuskript wurde in französischer Sprache niedergeschrieben und dann übersetzt; bei der bekannten Schwierigkeit, technische und fachwissenschaftliche Ausdrücke korrekt zu übersetzen, war das keine leichte Arbeit. Ich hoffe indessen, daß irgendwelche sinnentstellende Übersetzungsfehler nicht stehengeblieben sind.

Dem Verleger, Herrn Theodor Steinkopff, der die Veröffentlichung des vorliegenden Werkes angeregt und trotz mancher Schwierigkeiten seine Herausgabe gesichert hat, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen zu größtem Danke verpflichtet.

Auch muß ich noch dem Doktoranden, Herrn Ingenieur E. A. Heber, der so freundlich war, die Übersetzung zu besorgen, sowie den verschiedenen Mitarbeitern danken, die mich im Laufe der letzten Jahre bei den experimentellen Untersuchungen unterstützt haben.

Lausanne, Februar 1910.

L. Pelet-Jolivet.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.[1]

Seite

Geschichtliche Einleitung 1

Erstes Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Farbstoffe, die für den Färbeprozeß in Betracht kommen 9
Einteilung der Farbstoffe 10
Löslichkeit der Farbstoffe 12
Zusammensetzung und Natur basischer Farbstoffe 14
Elektrische Leitfähigkeit der Farbstoffe 17
Leitfähigkeit der basischen Farbstoffe 18
Leitfähigkeit der Lösungen saurer Farbstoffe 20
Leitfähigkeit der Baumwollfarbstoffe 26
Beziehungen zwischen Farblösung und Kolloidzustand 30
Kolloidzustand der Farbstoffe 31
Wirkung der Elektrolyte auf die Farbstoffe 34
Gegenseitige Einwirkung der basischen und sauren Farbstoffe aufeinander 42
Quantitative Bestimmung der Farbstoffe 46
Bestimmung mit dem Kolorimeter 47
Volumetrische Bestimmungsmethode mit Titanchlorid 48
Bestimmung durch jodiertes Kaliumjodid 48
Volumetrische Bestimmung durch gegenseitige Fällung der Farbstoffe 49

Zweites Kapitel.

Die Adsorption 55
Adsorptionsvermögen von verschiedenen Substanzen, Kieselsäure, Kohlen, Fasern 57
Rolle des hygroskopischen Wassers bei der Adsorption für Baumwolle 62

[1]) In diesem Inhaltsverzeichnis sind nicht nur die durch Fettdruck gekennzeichneten Unterabteilungen aufgeführt, sondern auch die sonstigen wichtigsten Stellen aus dem Text.

Digitized by Google

Seite

Allgemeine Kennzeichen und experimentelle Bestimmung der Adsorption 64
Theorie der Adsorption 67
Unterschied zwischen Adsorption und Absorption 69
Ergebnisse der Adsorption 70
Basische Farbstoffe 71
Saure Farbstoffe 74
Baumwollfarbstoffe 75
Beizenfarbstoffe 76
Adsorption verschiedener anderer Substanzen 77
Fasern und anorganische Kolloide 80
Einfluß der Temperatur 83
Wirkung von Natronlauge auf Baumwolle 84
Ungleiche Adsorption der basischen oder sauren Radikalen von Elektrolyten durch die Fasern 85
Bei der Adsorption entwickelte Wärme (Benetzungswärme) 87

Drittes Kapitel.

Die Berührungselektrisierung 89
Die Berührungselektrisierung und ihre Ergebnisse 89
Regeln der Berührungselektrisierung; Regeln der Kolloidgerinnung 91
Einfluß der Säuren und Basen 93
Einfluß der Salze auf die Färbung 96
Regeln der Färbung: Wirkung der Säuren, Basen und Salze . . 99
Zeichen der Faser 101
Rolle der Farbstoffe 103
Fixierung der verschiedenen Derivate desselben Farbstoffes 105
Mechanismus der Fixierung basischer und saurer Farbstoffe . . . 111

Viertes Kapitel.

Beziehungen zwischen Adsorption und Berührungselektrisierung. Der kapillare Aufstieg 116
Adsorptionen von Farbstoffen in Gegenwart von Elektrolyten . . . 116
Der kapillare Aufstieg 120
Aufstieg verschiedener Farblösung 125
Aufstieg des Methylenblaus und Kristallponceaus in Gegenwart von Elektrolyten 131
Parallele zwischen die Regeln der Färbung und die Regeln des kapillaren Aufstiegs 133

Digitized by Google

Fünftes Kapitel.

Seite

Verschiedene auf die Berührungselektrisierung und die Färbung bezügliche Beobachtungen 135
Spezieller Fall der sauren Farbstoffe 140
Spezieller Fall der Baumwollfarbstoffe 141
Wirkung einiger Elektrolyten in veränderlicher Menge auf die Färbung der Wolle 143
Über das Waschen von Wolle 155
Fall einiger Wollen, die mit verschiedenen Reaktiven behandelt wurden 164
Mehrfache Färbungen 167
Bemerkungen über Färberezepte 168

Sechstes Kapitel.

Relative Echtheit und Widerstandsfähigkeit der Färbungen 171

Siebentes Kapitel.

Uber die Natur der Farbverbindung 185
Erörterung der verschiedenen Hypothesen zur Erklärung des Färbeprozesses 186
Farbverbindungen als Adsorptionsverbindungen 207
Schlußbemerkungen 216

Digitized by Google

Digitized by Google

Geschichtliche Einleitung.

Die Färberei ist eine Kunst, die der Mensch seit den ältesten Zeiten betreibt. Diese Kunst hat sich beständig entwickelt, und jedes Jahrhundert hat darin Fortschritte gegenüber seinen Vorgängern gebracht. Gewöhnlich sind es Pflanzen, welche die ersten Farbstoffe liefern, mit denen die Naturvölker die zunächst zu ihrer Kleidung und dann auch zum Schmuck der Wohnungen bestimmten Stoffe färben. Die Färbekunst entwickelt sich mit fortschreitender Zivilisation, doch ist es bemerkenswert, daß die ersten Färbeverfahren, die befolgt wurden, gerade die sind, deren Anwendung die größten Schwierigkeiten bietet, nämlich die der Beizenfarbstoffe, des Purpurs und des Indigos, welche beiden letzteren sich durch einen Reduktionsprozeß fixieren. Die Erfindung der direkten Farbstoffe ist ganz neuen Datums.

Durch die Entdeckung Ostindiens und Amerikas wurden den Färbern Produkte zur Verfügung gestellt, welche die Skala der Farben und ihre Dauerhaftigkeit bedeutend vermehrten; da sind u. a. zu erwähnen das Gelb-, Blau-, Rotholz, das Orlean und besonders die Kochenille. Die letztere wird mit Hilfe von Zinnbeizen seit der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts verwendet.

Colbert, der Minister Ludwigs XIV., ruft durch seine Protektionsmaßregeln und Verfügungen einen großen Aufschwung der französischen Färbeindustrie hervor, und einige Jahre später bringen die flüchtigen Hugenotten in die benachbarten Länder, wo sie ihre Industrien einführen, wertvolle Färbe- und Stoffdruckrezepte. Aus jener Zeit datiert die Gründung der großen Färbereien und Druckereien des Kontinents, besonders derer von Mülhausen i. E.[1]).

[1]) Ein ebenso gelehrter, wie bescheidener Chemiker, Dr. Ad. Jenny-Trumpy in Ennenda (Glarus), hat die Entwicklung der Druckerei im Tal und im Kanton Glarus geschichtlich verfolgt. Diese Studie umfaßt auch die Druckindustrie in der Schweiz, zu Mülhausen und in den Nachbarländern. Ich kann dem Leser die Lektüre dieser ebenso lehrreichen wie interessanten Arbeit empfehlen. Ad. Jenny Trumpy: „Handel und Industrie des Kantons Glarus“ (Glarus, Aktien-Druckerei).

Digitized by Google

Seit der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts macht die organische Chemie hauptsächlich durch die Arbeiten Liebigs und der Chemiker seiner Schule solche Fortschritte, daß es zahlreichen Gelehrten gelingt, die Synthese einer großen Zahl künstlicher Farbstoffe zu entdecken und auszuführen. Es genügt der großartigen Entwicklung der deutschen Farbstoffindustrie Erwähnung zu tun und u. a. das Mauvein, das Fuchsin, das Alizarin, ferner den Indigo, die Azine, die Phthaleine zu nennen, die mit den Namen von Perkin, Hoffmann, Gräbe, Liebermann, Caro, v. Baeyer, O. N. Witt, Bernthsen, Nietzki verbunden sind und denen man noch E. und O. Fischer, Grieß, Böttiger, Roussin, Girard, de Laire, Lauth, Friedländer, Green usw. anfügen kann.

Ein halbes Jahrhundert wissenschaftlicher Forschungen und industrieller Untersuchungen hat so eine Menge sehr schöner Farbstoffe geschaffen, von denen die meisten sofort leicht Verwendung in der Färberei gefunden haben.

Im Jahre 1883 erscheinen die direkten Farbstoffe für Baumwolle; noch neueren Datums sind die Schwefelfarbstoffe, und wiewohl ihre Anwendung in der Industrie noch nicht möglich zu sein scheint, müssen wir doch auch die synthetischen Untersuchungen von St. v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern erwähnen, welche die Zusammensetzung vieler natürlichen Farbstoffe und ihre Beziehungen zu der Chromongruppe nachweisen.

Die Färbekunst, nicht zufrieden mit der Anwendung der mannigfaltigen Fabrikate der chemischen Industrie, beginnt auch ihrerseits dank den Bemühungen zahlreicher Forscher eine Wissenschaft zu werden.

Seit etwa hundert Jahren sucht man eine Färbetheorie zu formulieren. Da sind zunächst die Erklärungen von Dufay und Hellot, Le Pileur d'Appligny und Macquer[1]), welche in dem Wörterbuch der Chemie des letzteren resümiert sind. Diese Interpretierungen haben nur dokumentarisches Interesse, es wäre nach unserer Meinung übertrieben, wollte man in diesen so wenig wissenschaftlichen Erklärungen eine präzise und rationelle Auffassung des gestellten Problems erblicken. Die ersten wissenschaftlichen Beobachtungen datieren von Bergmann, welcher das verschiedene Verhalten von Wolle und Seide der Indigosulfo-Säure gegenüber bemerkt.

[1]) Macquer, Dictionnaire de chimie, 4, 21—39 (Paris 1778).

Digitized by Google

In seinem Werk „Elemente der Färbekunst" teilt Berthollet[1]) die Farbstoffe nach ihrer Löslichkeit in verschiedene Gruppen ein und macht Angaben über die Dauerhaftigkeit der Färbungen und die Wirkung der Beizen.

Bancroft[2]) (1813) verdankt man zahlreiche praktische Daten über die Beizenfarbstoffe, auf Grund deren er zwischen substantiven und adjektiven Farbstoffen unterscheidet.

Chaptal[3]) schließlich sucht mit seinem Werk über das Rotfärben der Baumwolle zur Verbesserung des Verfahrens der Färbung türkischroter Baumwolle beizutragen.

Es liegt auf der Hand, daß die Gelehrten jener Zeit bei dem Versuch, die Färbeerscheinungen zu erklären, Interpretierungen geben, welche von dem Stand der übrigen Wissenschaft in ihrer Zeit abhängen, und sie sind im allgemeinen geneigt, den Färbeprozeß einfach als eine chemische Verbindung zu betrachten.

Chevreul[4]), dem damaligen Direktor der Gobelinfärberei zu Paris, verdankt man seit 1834 die ersten Erörterungen über die Art der Fixierung des Farbstoffes auf der Faser. Er neigt zu der Ansicht, daß dieselbe auf drei Arten vor sich gehen kann: durch chemische Verbindung, durch Mischung oder auf beide Arten zu gleicher Zeit. Wiewohl Chevreul den Färbeprozeß als Salzbildung betrachtet, so wird seine Aufmerksamkeit doch durch eine Erscheinung erregt, die er mit dem Namen „Kapillare Verwandtschaft" bezeichnet. Er führt sogar einige Absorptionsversuche aus, die natürlich nur ein schwacher Versuch zur Lösung des Problems, aber doch sehr interessant sind.

Seit Chevreul mehren sich die die Färberei betreffenden Forschungen; die Angaben häufen sich, und die verschiedenen Autoren sprechen sich je nach Art und Richtung ihrer Untersuchungen für die chemische oder physikalische Theorie der Färbung aus.

Unter anderen finden Runge[5]), Kuhlmann[6]), Schützenberger[7]), daß sich der Farbstoff chemisch mit den Fasern ver-

[1]) Berthollet, Eléments de l'art de la teinture (Paris 1804).

[2]) Bancroft, Philosophy of permanent colours and the best means of producing them by dying and calicoprinting (London 1794 und 1813).

[3]) Chaptal, L'art de la teinture au rouge (Paris 1807).

[4]) Chevreul, Cours de chimie appliquée à la teinture (Paris 1838—1864) et Compt. rend. de l'Académie des Sciences **36**, 981 (1853); **52**, 885 (1861).

[5]) Runge, Farbenchemie (1834—1850).

[6]) F. Kuhlmann, Compt. rend. **42**, 673, 711 (1856) und **43**, 900, 950 (1856).

[7]) P. Schützenberger, Traité des matières colorantes (Paris 1857), 182.

Digitized by Google

einigt. Andere dagegen, wie W. Crum[1]), Persoz[2]), Engel[3]), Napier[4]), richten ihr Augenmerk auf die physikalischen Erscheinungen, die bei der Färbung auftreten, und versuchen sie zu erklären. Schließlich erörtern Bolley[5]), O'Neil[6]), Schloßberger[7]) in ihren Veröffentlichungen die verschiedenen Seiten des Problems und legen die Schwierigkeiten dar, die es bietet.

1888 beginnt E. Knecht[8]) mit der Veröffentlichung seiner zahlreichen Arbeiten über die Färbung, er weist auf die Wichtigkeit des Versuches von Jacquemin[9]) (1876) hin und zeigt, daß die Farbbasen bei dem Färbeprozeß in die im Bade bleibende Säure und in die durch die Faser fixierte Base zerlegt werden. Diese Beobachtung wird von ihm als Beweis für die chemische Verbindung betrachtet, eine Hypothese, die er seitdem unbeirrt aufrechterhalten hat. Man muß gerechterweise anerkennen, daß E. Knecht die ersten Adsorptionsversuche gemacht hat, die für die Theorie der Färbung von einigem Wert sind.

In der gleichen Richtung führt C. O. Weber[10]) eine Reihe bemerkenswerter Untersuchungen aus und erwähnt als einer der ersten auch solche über den Kolloidzustand. Er ist der Meinung, daß eine chemische Verbindung zwischen Faser und Farbstoff stattfindet und entwickelt den Gedanken, daß die Tierfasern als Aminosäuren anzusehen seien.

Von da an sind genug Grundlagen zu sachlicher Erörterung gegeben, und infolge der Arbeiten von E. Knecht, C. O. Weber und L. Vignon[11]) gewinnt die chemische Theorie der Färbung die meisten Anhänger.

Die Art und Weise, wie die Tatsachen interpretiert werden, erregt jedoch gelegentlich lebhaften Widerspruch, und es gelangen

[1]) W. Crum, Proc. phil. Soc., p. 98 (Glasgow 1843).

[2]) J. Persoz, Traité de l'impression (1846).

[3]) G. Engel, Bull. Soc. Ind., p. 659 (Mulhouse 1879).

[4]) Napier, Manual of Dyeing (1875).

[5]) P. A. Bolley, Kritische und experimentelle Beiträge zur Theorie der Färberei (Zürich 1859).

[6]) O'Neil, Bleaching, Dyeing and Printing, p. 12 (1875).

[7]) J. B. Schloßberger, Lehrbuch der org. Chem. (1857).

[8]) Knecht, Chem. Zeitg. **12**, 1171 (1888) und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1556 (1888) und **22**, 1120 (1889).

[9]) Jacquemin, Compt. rend. Acad. sc. **82**, 261 (1876).

[10]) C. O. Weber, Dingl. Polyt. Journal **283**, 158 (1892).

[11]) Vignon, Compt. rend. **110**, 287, 909 (1896); **112**, 623 (1891); **143**, 590 (1906) und Rev. gén. mat. col., p. 185 (1909).

Digitized by Google

auch Forschungsergebnisse zur Veröffentlichung, welche die chemische Theorie allein zu erklären nicht imstande ist.

Unter den Gelehrten, welche sich an den Erörterungen beteiligen, nennen wir Rosenstiehl[1]), Reisse[2]), Cross und Bevan[3]), von Perger[4]), Spohn[5]), Silbermann[6]), J. Walker und J. Appleyard[7]), Gnehm[8]), Hallitt[9]), F. Krafft[10]), Buntrock[11]), Gillet[12]), Prudhomme[13]), Stepanor[14]), Binz und Schröter[15]), D. Vorländer[16]), P. Heermann[17]), Mills und Takamine[18]), Farell[19]), W. P. Dreaper[20]), W. Suida[21]), J. Hübner[22]), Nietzki[23]), J. Garçon[24]) usw.

Die Diskussion des Problems gewinnt an Umfang und Interesse, als im Jahre 1890 O. N. Witt[25]) mit seiner Lösungstheorie hervor-

[1]) Rosenstiehl, Bull. Soc. Mulhouse, p. 411 (1893).

[2]) E. Reisse, Färber-Ztg., S. 329, 351 (1894—1895).

[3]) C. F. Cross und E. J. Bevan, Journ. Soc. Chem. Ind., p. 105 (1893).

[4]) H. von Perger, Färber-Ztg., S. 356 (1890—1891).

[5]) G. Spohn, Dingl. Polyt. Journ. **287**, 210 (1893).

[6]) H. Silbermann, Chem. Zeitg., S. 1683 (1895).

[7]) J. Walker und J. Appleyard, Journ. Chem. Soc. **69**, 1334 (1896).

[8]) R. Gnehm und Rötheli, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 482 und 501 (1898); R. Gnehm und Käufler, ibid., S. 345 (1902).

[9]) A. W. Hallitt, Journ. Soc. Chem. Ind., p. 368 (1899).

[10]) F. Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2566, 2573 (1895); **29**, 1334 (1896); **32**, 1622 (1899).

[11]) A. Buntrock, Färber-Ztg., S. 69 (1888).

[12]) C. Gillet, Rev. gén. mat. col., p. 183 und 339 (1900).

[13]) M. Prudhomme, Rev. gén. mat. col., p. 189 (1900) und Teinture et impression. (Paris. Masson).

[14]) R. A. Stepanor, Rev. gén. mat. col., p. 246 (1900).

[15]) A. Binz und Schröter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4224 (1902); **36**, 3008 (1903).

[16]) D. Vorländer, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 840 (1903).

[17]) P. Heermann, Färber-Ztg. Nr. 3, 8, 9, 18, 19, 23 (1903); 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 21, 22 (1904).

[18]) E. J. Mills und Takamine, Journ. Chem. Soc. **43**, 142 (1883).

[19]) F. J. Farell, Journ. Soc. Dyers and Colourists, p. 24 (1906).

[20]) W. P. Dreaper, The Chemistry and Physics of Dyeing (London 1906).

[21]) W. Suida, Zeitschr. f. Farb.-Ind., S. 41 (1907); Wien. Monatsh. f. Chem., S. 1107 (1904), 413, 855 (1905), 225 (1906); Zeitschr. f. angew. Chem., S. 2132 (1909).

[22]) J. Hübner, Journ. Soc. Chem. Ind., p. 404 (1904); Journ. Chem. Soc., p. 1057 (1907).

[23]) R. Nietzki. Org. Farbstoff.

[24]) J. Garçon, La pratique du teinturier. (Paris 1893. Gauthier-Villars).

[25]) O. N. Witt, Färber-Ztg. **11** (1890—1891).

Digitized by Google

tritt, und das Interesse steigert sich noch, seit G. v. Georgievicz[1]) von 1894 an sich zum Verfechter der physikalischen Theorie macht.

Auf der Suche nach Beweisen für die Lösungstheorie führt Sisley[2]) eine Reihe von bemerkenswerten Forschungen über die Erscheinungen gegenseitiger Löslichkeit der Farbstoffe aus, während Georgievicz in einer Folge von wertvollen Arbeiten einen Beweis nach dem andern bringt, um darzutun, daß die reine chemische Theorie ganz ungenügend ist. Die Arbeiten von G. v. Georgievicz werden durch die in gleicher Richtung sich bewegenden Studien von J. Walker und J. R. Appleyard[3]) ergänzt.

F. Krafft[4]), A. Müller-Jacobs[5]), E. Justin Müller[6]), W. P. Dreaper legen in derselben Zeit die Fundamente der später unter dem Namen Kolloidtheorie zusammengefaßten Auffassungen, die dann in P. D. Zacharias einen energischen Verteidiger finden.

Im Anschluß an diese Arbeiten veröffentlichen Gnehm und Rötheli[7]) eine bemerkenswerte Studie, in der sie die Meinung äußern, daß die physikalischen Erscheinungen und die kolloiden Eigenschaften zwar eine große Rolle spielen, daß aber z. B. bei der Wolle doch chemische Verbindung stattfinden müsse.

Um dieselbe Zeit und in einer Weise, die ganz unabhängig von der der Farbchemiker ist, führen aber auch Wilhelm Ostwald und J. M. van Bemmelen[8]) die ersten Adsorptionsuntersuchungen aus, während zahlreiche Chemiker, Physiker und Physiologen durch ihre Arbeiten die Kolloidchemie in neuem Lichte erscheinen lassen und sie definitiv begründen.

Alle diese Resultate zusammen machen es W. Biltz[9]) im Jahre 1905 möglich, nachzuweisen, daß die Farbstoffe durch die kolloiden Gele in derselben Weise adsorbiert werden wie durch

[1]) G. v. Georgieviecz, K. K. tech. Gewerbemuseum Wien, S. 205 und 349 (1894); 345 (1895).

[2]) P. Sisley, Rev. gén. mat. col., p. 113 und 210 (1900); 89 (1902).

[3]) J. Walker und J. Appleyard, Journ. Chem. Soc., p. 1334 (1896).

[4]) F. Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1334 (1896).

[5]) A. Müller-Jacobs, Textile Colourist (Oktober 1884 bis März 1885).

[6]) Ed. Justin Müller, Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem., S. 344 (1903).

[7]) R. Gnehm und Rötheli, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 482 und 501 (1898).

[8]) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 328 (1900).

[9]) W. Biltz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1766 (1905).

Digitized by Google

Fasern, während die letzteren auch die Kolloidlösungen adsorbieren. Nun ist das Färbeproblem ins richtige Fahrwasser gebracht und in einer bestimmten Richtung aufgenommen.

H. Freundlich[1]) studiert 1906 die Frage der Adsorption, indem er seine Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Kristalloidlösungen darlegt, die durch Blutkohle adsorbiert werden. Einige Monate darauf (Mai 1907) weisen H. Freundlich und G. Losev[2]) nach, daß die Farbstoffe durch Blutkohle adsorbiert werden wie durch Fasern, und im August 1907 machen L. Pelet und Grand[3]) die Ergebnisse ihrer Arbeiten auf demselben Gebiete bekannt. Sie bestätigen die Versuchsdaten von H. Freundlich und G. Losev und zeigen auch, daß verschiedene mineralische Substanzen sich in gleicher Weise wie Fasern färben.

Von der Zeit an studieren Pelet und seine Schüler die Wirkung der Elektrolyte auf die Färbung und weisen das Dazwischentreten von Erscheinungen der Berührungselektrisierung nach, deren Regeln einige Jahre zuvor durch J. Perrin[4]) aufgestellt sind.

Wir versuchen in der Folge ein Resümee des ganzen Problems der Färbetheorie in seiner gegenwärtigen Gestalt zu geben, wobei wir uns nicht verhehlen, daß in der Färbungsfrage, die oft als ein unentwirrbares Rätsel betrachtet wurde, das letzte Wort noch nicht gesprochen und eine vollständige und sichere Lösung noch nicht ausgearbeitet ist, wenn sie auch eine definitive Orientierung erhalten und in den letzten Jahren dank unserer Kenntnis der Kolloide einige Fortschritte gemacht hat. Zahlreiche Arbeitshypothesen sind aufgestellt worden, spätere Arbeiten werden sie entweder ergänzen oder von Grund auf ändern.

Am Schluß dieses geschichtlichen Rückblicks sei auf die großen Versuchsschwierigkeiten und mannigfaltigen Fehlerquellen hingewiesen, zu denen häufig noch große Unterschiede in der Erklärung hinzukommen. Gleichwohl bleibt eine große Zahl von einmal erlangten Ergebnissen bestehen und erleichtert dem Forscher die Arbeit bei neuen Untersuchungen. Wenn unter den vielen Theorien, die im Laufe der letzten zwanzig Jahre aufgestellt wurden, keine die

---

[1]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 385 (1906).

[2]) H. Freundlich und G. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem., **59**, 284 (1907); s. a. Koll.-Zeitschr. **2**, 152 (1907).

[3]) L. Pelet und L. Grand, Rev. gén. mat. col., p. 225 (1907) und Koll.-Zeitschr. **2**, 41 (1907).

[4]) J. Perrin, Journ. de Chim. phys. **2**, 601; **3**, 50.

Digitized by Google

anderen zu verdrängen vermochte, so enthalten sie eben alle ein Körnchen Wahrheit, das dazu beiträgt, die Grundlagen einer definitiven physikalisch-chemischen Theorie zu legen.

Der Vollständigkeit halber müssen wir noch unter den diesbezüglichen Veröffentlichungen das vorzügliche Werk von C. G. Schwalbe[1]) erwähnen, welches den Stand der Frage im Jahre 1907 wiedergibt, d. i. zu einer Zeit, wo gerade die ersten Resultate H. Freundlichs und des Verfassers veröffentlicht wurden. Das Buch enthält wertvolle bibliographische Angaben in kurzen Zusammenfassungen, die wir häufig benutzt haben. Anzufügen ist noch, daß C. G. Schwalbe die Frage ganz vorurteilslos und ohne Parteilichkeit erörtert, was das Verdienst und den Wert seines Werkes noch erhöht.

Einige Monate nach der Veröffentlichung von Schwalbes Arbeit hat P. D. Zacharias[2]) eine Übersetzung seines griechischen Werkes erscheinen lassen, in dem er seine Theorie darlegt. Auf die Theorie folgt eine kritische Revue der neueren Arbeiten; diese Kritiken sind übrigens nicht immer sehr zutreffend. Das Buch von Zacharias enthält außerdem eine beinahe in extenso gegebene Zusammenstellung veröffentlichter Arbeiten über die Färbetheorie und aus dem Grunde leistet es ganz gute Dienste, da man so in einem Band Veröffentlichungen vereinigt findet, die früher zerstreut und infolgedessen oft wenig bekannt oder vergessen waren.

[1]) C. G. Schwalbe, Die neueren Färbetheorien. (Stuttgart 1907. Enke.)

[2]) P. D. Zacharias, Die Theorie der Färbevorgänge. (Berlin 1908. Verlag für Textilindustrie.)

Digitized by Google

Erstes Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Farbstoffe, die für den Färbeprozeß in Betracht kommen.

Die Farbstoffe sind Produkte, die imstande sind, sich auf Textilfasern zu fixieren. Einige unter ihnen sind anorganischer Natur, aber die Mehrzahl sind organische Substanzen. Die organischen Farbstoffe sind von ziemlich komplizierter Zusammensetzung, und nach O. N. Witt rühren sie von der Fixierung einer auxochromen oder salzbildenden Gruppe (NH_2, OH, COOH, SO_2OH usw.) auf einem chromogenen Kern her. Der chromogene Kern selbst besteht aus einer oder mehreren chromophoren Gruppen:

$$=C=O, \quad -N=N- \quad \text{usw.},$$

die an einen oder mehrere zyklische Kerne gebunden sind. Diese Eigenschaften zusammengenommen genügen aber nicht, um die Färbeeigenschaften eines bestimmten Moleküls zu sichern; nach mehreren Verfassern ist das Vorhandensein eines Systems doppelter Bindung (chinoide Form), in dem Farbstoffmolekül nötig (Nietzki, Kehrmann).

Im Falle der Beizenfarbstoffe haben schließlich Liebermann und St. von Kostanecki bemerkt, daß sich die auxochromen Gruppen (OH, COOH usw.) in benachbarter Lage, (also in Orthostellung) enthaltenden Produkten am besten festsetzen. Isomere Substanzen, in denen die auxochromen Gruppen weiter voneinander entfernt sind, beizen nicht.

In den weitaus meisten Fällen sind die Farbstoffe Salze, abgeleitet aus der Verbindung einer Mineralsäure mit einer organischen Base, oder einer organischen Säure mit einem Metall. Dieser stets hervorstechende saure oder basische Charakter scheint eine wichtige Rolle nicht nur in bezug auf die Zusammensetzung der Substanz, sondern auch in bezug auf die Färbeeigenschaften zu spielen.

Im Handel findet man die basischen Farbstoffe meist als

Digitized by Google

Chloride, zuweilen auch als Sulfate oder Azetate oder auch als Doppelsalze ($ZnCl_2$). Die Säurefarbstoffe werden als Natrium- oder Kalisalze, seltener als freie Säuren oder Calciumsalze in den Handel gebracht.

Die meisten Farbstoffe kristallisieren schwer, und da es leicht ist, sie durch Aussalzen zu erhalten, indem man sie durch Salze wie Natriumchlorid oder -Sulfat fällt, enthalten sie sehr oft mineralische Unreinheiten. Andere Handelsfarbstoffe sind schwer in reinem Zustand erhältlich, weil während der verschiedenen Bildungsreaktionen sich sekundäre Produkte bilden können, wie z. B. beim Chrysoidin das Vesuvin. Schließlich kommt es auch häufig vor, daß die Handelsprodukte fremde Substanzen enthalten, die absichtlich nach der Herstellung beigemengt wurden.

Die Reinigung der Handelsfarbstoffe ist oft recht schwierig, da man durch Umkristallisieren oft keine zufriedenstellenden Resultate erhält. Daraus erklärt sich, daß das Studium der allgemeinen Eigenschaften der Farbstoffe lange vernachlässigt wurde und die Zahl der diesbezüglichen Arbeiten aus zwingenden Gründen beschränkt ist. Die Farbstoffe selbst sind dagegen Gegenstand großartiger synthetischer Untersuchungen gewesen, die einerseits der organischen Chemie eine lebhafte Entwicklung gebracht und andererseits die industrielle Herstellung solche Produkte in großer Mannigfaltigkeit ermöglicht haben.

Einteilung der Farbstoffe.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren Färbeeigenschaften können die Farbstoffe wie folgt eingeteilt werden:

1. Basische Farbstoffe: Amino-Derivate, die verschiedenen chromogenen Gruppen angehören, häufig als Chloride, in Wasser löslich und die Textilfaser direkt färbend. Da die Affinität dieser Substanzen für Baumwolle gering ist, werden sie in der Technik mittels Tannin und Brechweinstein vorgebeizt.

Dieser Gruppe schließen sich das Methylenblau, das Fuchsin, das Safranin, das Kristallviolett, das Vesuvin, das Chrysoidin, das Malachitgrün und zahlreiche andere an.

Um das Lesen zu erleichtern, werden wir diese Farbstoffe häufig durch B—Cl oder B—x darstellen, anstatt die vollständige chemische Formel zu gebrauchen. In diesem Symbol bezeichnet B die organische Base und x das saure anorganische Radikal, im besonderen Falle eines Chlorids also Cl.

Digitized by Google

2. Saure Farbstoffe. Saure Derivate verschiedener Gruppen, welche ein saures Radikal COOH oder SO_2OH enthalten und vorzugsweise als Natriumsalze zur Verwendung kommen. Fast alle sind als Alkalisalze in Wasser löslich. Man kann sie in drei Untergruppen teilen:

a) Eigentliche saure Farbstoffe für Wolle und Seide, für Baumwollfärbung unbrauchbar. Sie färben Wolle und Seide direkt an, aber in der Praxis fügt man eine mineralische Säure dem Färbebad hinzu.

Diese Produkte werden kurz als Säurefarbstoffe bezeichnet. Zu dieser Gruppe gehören z. B.: Naphtholgelb S, Kristallponceau, Säure Violett, Säure Fuchsin, Lichtgrün SF, Eosin, Erythrosin, Alkaliblau, Helvetiablau, Roccellin usw.

b) Direkte saure Farbstoffe für Baumwolle. Natriumsalze organischer Säuren komplizierter Zusammensetzung, meist Azoderivate von Benzidinen. Sie wirken direkt auf Baumwolle in neutralem Bade oder Salzbade. Sie färben auch die anderen Textilfasern, werden aber nur selten zu diesem Zweck verwendet. Man bezeichnet sie kurz als Baumwollfarbstoffe, z. B.: Kongorot, Benzopurpurin, Karbazolgelb, Violettschwarz usw.

c) Beizenfarbstoffe färben direkt gar nicht oder nur schwach, aber sie geben satte Färbungen, wenn die Faser vorher durch ein Metallsalz gebeizt wurde, z. B. Alizarinfarbstoffe, Chromviolett usw.

Die Farbstoffe, die nicht diesen beiden großen Klassen angehören, können folgendermaßen eingeteilt werden:

3. Schwefelfarben, aufgelöst vermittelst Natriumsulfid unter Zusatz von Soda und manchmal Ätznatron. Sie werden auf Baumwolle verwendet.

4. Küpenfarben, im Wasser unlöslich, im Färbebad selbst durch einen Reduktionsprozeß löslich gemacht. Das erhaltene Leuko-Derivat ist in Alkalien löslich und verbindet sich so mit der Faser, gewöhnlich Baumwolle. Einmal aufgebracht, oxydiert das Leuko-Derivat und die Farbe erscheint. Beispiel Indigo.

5. Entwicklungsfarben. Produkte, die auf der Faser selbst durch eine oder mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen gebildet werden. Zu dieser Gruppe gehört u. a. das Anilinschwarz.

6. Mineralfarben. Diese Klasse von Produkten kann man direkt auf Fasern erzeugen, oder man verwendet sie unter Zuhilfenahme von Albumin.

Digitized by Google

In den Studien, die Gegenstand dieser Arbeit sind, werden wir uns hauptsächlich mit Farbstoffen beschäftigen, die den beiden ersten Gruppen angehören. Die anderen stellen kompliziertere Fälle dar, deren Studium hier noch nicht aufgenommen werden kann.

Löslichkeit der Farbstoffe.

Fast alle in der Färberei gebrauchten Farbstoffe sind in Wasser löslich und man wendet sie in wässeriger Lösung an. Die Löslichkeit der Farbstoffe ist bis jetzt Gegenstand einer nur sehr geringen Zahl von Arbeiten gewesen, ein Umstand, der seine Erklärung darin findet, daß es sehr schwer ist, die Produkte in reinem Zustand zu erhalten.

Einige qualitative Untersuchungen zeigen, daß die Farbstoffe leichter löslich sind in ionbildenden Solventen wie Wasser, Alkohol, Azeton, Anilin, Nitrobenzol, Phenol usw., und wenig oder nichtlöslich in den nicht ionisierenden Löseflüssigkeiten wie Benzol und Ligroin. Diese Regel kann jedoch nicht als wissenschaftlich feststehend erachtet werden, solange man ihre Richtigkeit nicht durch genaue Messungen nachgewiesen hat.

Die Bestimmung der Löslichkeit der Farbstoffe in Wasser ist für einige Fälle von L. Brunner[1]) vorgenommen worden. Er gibt folgende Werte an:

	Wasser löst Proz.	Alkohol löst Proz.
Aurin	0	40
Corallin	2	0,5
Eosin	2	1
Fuchsin	0,3	10
Gentianaviolett	1,5	3
Malachitgrün	4	5
Methylgrün	7	0,25
Methylviolett	2	1,5

Löslichkeit der Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° nach Sisley[2])

	g. a. d. L.
Wasser	14,09
Wasser mit 5 g Schwefelsäure a. d. L.	6,11
Äther	37
Toluol	102,80
Amylalkohol	17,55

[1]) L. Brunner, L., Pharm. Centralbl., S. 385 (1887).
[2]) P. Sisley, Rev. gén. mat. col., p. 90 (1902).

Digitized by Google

L. Vignon[1]) hat die Löslichkeit der Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsflüssigkeiten bestimmt und folgende Werte gefunden:

	Pikrinsäure in 100 g Flüssigkeit.	
	20°	77°
Wasser	0,60	3,8
Alkohol	6,23	66,22
Äther	2,06	—
Benzol	5,27	123,4

Auch wir haben die Löslichkeit einiger Farbstoffe geprüft und geben nachstehend die erhaltenen Resultate:[2])

	Temperatur	g a. d. Ltr.
Diamantfuchsin	18°	1,875
	44,5°	8,2
	67°	11,25
Methylenblau	18°	11,3
	44,5°	95,5
Kristallviolett	17°	7,5
Kristallponceau	17°	30,7

Die Bestimmung der Löslichkeit der Farbstoffe kann leicht zu sich widersprechenden Ergebnissen führen. Man erhält tatsächlich, wenn man den Versuch bei der angegebenen Temperatur ausführt, ohne sie zu überschreiten, Werte wie die oben angegebenen; aber wenn man im Verlauf des Versuches die Temperatur erheblich steigert und sie dann wieder abnehmen läßt, so findet man zu große Werte. Der Farbstoff löst sich zwar mehr auf bei warmer Temperatur, aber er wird nicht oder nur in sehr unvollständiger Weise beim Erkalten der Lösung niedergeschlagen, selbst nach mehrstündigem Stehen.

Als Beispiel führen wir an: das Fuchsin, dessen Löslichkeit bei 18° 1,875 g auf das Liter beträgt, zeigt bei einer Temperatur von 67° eine Löslichkeit von 11,25 g a. d. L., und indem man es sich während 12 Stunden auf 18° abkühlen läßt, findet man 2,685 g a. d. L.

Wir haben analoge Beobachtungen mit Kristallponceau gemacht, das nach Erwärmung auf 55° und darauffolgendem Abkühlen auf 20° eine Löslichkeit von 38,9 g a. d. L. aufweist. Kristallviolett ergab unter denselben Bedingungen auf 55° erhitzt und auf 20° abgekühlt, 20,7 g a. d. L.

[1]) L. Vignon, Rev. gén. mat. col., p. 56 (1909).
[2]) Unveröffentlichte Untersuchungen von Th. Henny.

Digitized by Google

Spätere Forschungen müssen in sicherer Weise diese Eigenschaft nachweisen, welche die Farbstoffe den hydrophilen Kolloidsubstanzen, wie z. B. der Gelatine, verwandt erscheinen läßt, deren Löslichkeit in Wasser unbestimmt ist.

Diese Bemerkung ist zu vergleichen mit der Angabe von E. Rohde[1]), daß wässerige Lösungen von Fuchsin und Methylviolett feste Häutchen an der Oberfläche bilden, die sich durch ihre Festigkeit und ihr lichtelektrisches Verhalten kennzeichnen lassen.

Zusammensetzung und Natur basischer Farbstoffe.

Die Forschungen über die Natur der Farbstoffe in wässerigen Lösungen haben am Anfang zu Widersprüchen geführt. Wir wollen die in dieser Richtung gemachten Untersuchungen kurz resümieren.

Durch die Methode der elektrischen Leitfähigkeit zeigte Miolati[2]), daß Fuchsin (Rosanilinchlorid) in wässeriger Lösung dissoziiert wird und Tortelli[3]) fand, daß das Chlor des Fuchsins durch Silbernitrat vollständig gefällt und ausgeschieden wird, wodurch bewiesen ist, daß diese Lösung das Chlor im Ionzustand enthält.

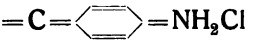
1890 beginnt A. Hantzsch[4]) seine bedeutenden Arbeiten über die Farbbasen der Triphenylmethanderivate und über ihre Überführung in Pseudo-Ammoniumhydratbasen. Zuvor hatten schon Hantzsch und Kalb[5]) gezeigt, daß die Alkoylhalogenderivate der Akridingruppe mit den Alkalien in erster Linie eigentliche Ammoniakbasen geben, die stark dissoziiert sind, in wässeriger Lösung jedoch schnell in isomere, in Wasser unlösliche, nicht dissoziierte Basen übergehen. Diese Pseudobasen bilden sich aus den früheren durch intermolekulare Transposition. Es findet Überführung des Hydroxyls der Amingruppe auf ein Kohlenstoffatom statt. Diese sekundären Basen, die man bis dahin als wirkliche Basen betrachtet hatte, werden Pseudoammoniumhydrate genannt und sind Karbinole. Dieselbe Erscheinung trifft für die Mehrzahl der basischen Farbstoffe zu; durch die Wirkung der Alkalien entsteht zunächst die primäre gefärbte Base, die einen Dissoziationsgrad gleicher Ordnung wie die starken anorganischen Basen hat, aber diese gefärbten und dissoziierten Basen verwandeln sich mehr oder weniger schnell in

[1]) O. Rohde, Drudes Annal. d. Physik **19**, 935 (1906).
[2]) A. Miolati, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1696 (1895).
[3]) M. Tortelli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1702 (1895).
[4]) A. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 278 (1900).
[5]) A. Hantzsch und Kalb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3109.

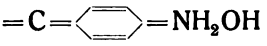
Digitized by Google

Pseudobasen, die nichtleitend, unlöslich und farblos sind und in der Triphenylmethangruppe karbinolische Zusammensetzung haben.

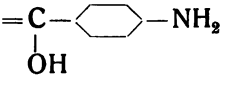
Diese Umwandlung kann folgenderweise schematisch wiedergegeben werden:



Farbsalz.



Primäre Base.



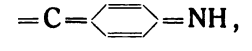
Sekundäre Base.

A. Hantzsch hat die basischen Farbstoffe in zwei große Klassen geteilt:

1. Basische Farbstoffe, die Derivate des Triphenylmethans und des Diphenylmethans sind und die Umwandlung der Ammoniakhydratbase (primäre Base) in Karbinol (sekundäre Base) durchmachen.

2. Farbstoffe, welche die erwähnte Umwandlung nicht erfahren und als starke Basen in der Lösung bleiben.

Es gelang Hantzsch auch die Homolkasche Base zu bestimmen. Homolka hatte angegeben, daß Pararosanilin und Neufuchsin eine neue Base bilden, die sich zwischen der Ammoniumhydratbase und dem Karbinol befinde. Dieselbe unterscheidet sich vom Karbinol dadurch, daß sie in ätherischer feuchter Lösung als Karbonat durch Kohlensäure gefällt wird, während Karbinol nicht gefällt wird. Nach Hantzsch kann diese Base nichts anderes als die Imidbase sein, das heißt das Anhydrid der primären Base von der Form



welche für die Ammoniakbase dasselbe bedeuten würde, wie das Ammoniak NH_3 für das Ammoniumhydrat NH_4OH. Diese Imidbase bildet sich bei Vorhandensein eines Überschusses an Ätzkali als roter flockenartiger Niederschlag, geht jedoch schnell in farbloses Karbinol über.

Es gibt also drei Basen, die Derivate der farbigen Salze des Rosanilins sind:

1. Die eigentliche Ammoniakbase, farbig und unlösbar in Äther und nur in wässeriger Lösung vorhanden, hat einen Dissoziationsgrad gleicher Ordnung wie die starken Basen. Sie ist einfach

Digitized by Google

sauer und bildet farbige Salze durch Ersetzen von OH durch Cl, NO_3 usw. Die NH_2-Gruppe, die mit dem Benzolkern durch die doppelte chinonische Bindung verbunden ist, besitzt stärkere basische Eigenschaften wie die beiden anderen NH_2, die selbst wieder eine viel geringere Bazicität haben wie das Anilin.

2. Die Pseudoammoniumbase oder Karbinol, schon lange bekannt, farblos und löslich in Äther. Es ist eine dreifachsaure Base, schwächer als das Anilin, farblose Salze bildend, die langsam durch die Wirkung des Wassers in farbige Salze übergehen.

3. Die Imid- oder Anhydridbase Homolkas, die mit Wasser die Ammoniumbase bildet und unter der Wirkung der Säuren sofort die farbigen Salze regeneriert.

Diese Gruppe von Substanzen war Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Da sind zunächst die Arbeiten A. Baeyers und V. Villigers [1]), die zuerst nicht mit Hantzschs Erklärungen einverstanden waren, sich schließlich aber seiner Interpretierung angeschlossen haben; dann die von Weil [2]) und G. v. Georgievicz [3]), und erst ganz neuerdings die Arbeiten von Nölting und K. Phillip [4]), die eine Serie von Farbbasen hergestellt haben, welche die Analogie als vollständig für alle Farbstoffe des Triphenylmethans erscheinen lassen.

In der zweiten Klasse von Farbbasen findet man Produkte wie das Safranin und das Methylenblau, welche stark dissoziierte Basen bilden, die sich nicht in farblose Basen verwandeln (Bernthsen, Nietzki und Otto, Jaubert). Bernthsen fand, daß die Methylenblaubase in wässeriger Lösung stabil bleibt bei gewöhnlicher Temperatur, sich jedoch unter dem Einfluß der Wärme in Derivate verwandelt (Kehrmann).

Wenn also die Farbbasen starke Basen sind, so kann man annehmen, daß die abgeleiteten Salze Elektrolyte sind, wie es Miolati für Fuchsin und Hantzsch für Kristallviolett nachgewiesen haben. Pelet und Wild [5]) haben die Grenzleitfähigkeit einiger Farbstoffe bestimmt und des weiteren bewiesen, daß die Farbstoffe nicht der Hydrolyse unterliegen.

[1]) A. Baeyer und V. Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2774 (1903) und **37**, 597, 1183, 2848 (1904).

[2]) H. Weil, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1521, 2015, 2677 (1896); **33**, 3141 (1900) und **37**, 1014 (1904).

[3]) G. v. Georgievicz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2015 (1896).

[4]) E. Nölting und K. Philipp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 579 (1908).

[5]) L. Pelet-Jolivet und A. Wild, Bull. Soc. chim. France, p. 1087 (1908) und Koll.-Zeitschr. **3**, 174 (1908).

Digitized by Google

Elektrische Leitfähigkeit der Farbstoffe.

Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nach der klassischen Methode von F. Kohlrausch vorgenommen. Die Widerstandsgefäße waren nach dem Arrhenius-Typ mit vertikalen, parallelen und nichtplatinierten Elektroden versehen (die auf diese Weise erhaltenen Minima sind nämlich in der Regel sehr deutlich). Sie waren mit einem eingeschliffenen Thermometer ausgerüstet, das eine Einfünftelgradteilung trug.

Alle Resultate sind in Kohlrauschschen Einheiten (reziproke Ohm/cm) ausgedrückt. Die Versuche wurden alle bei einer genau konstanten Temperatur von 25° vorgenommen.

Die Versuche wurden im allgemeinen mit ziemlich verdünnten Lösungen ausgeführt, angefangen mit dem Volumen 100 (Liter) und ausgedehnt bis 3200. Wir zogen natürlich bei jeder Messung von den erhaltenen Werten die spezifische Leitfähigkeit des destillierten Wassers ab, die zwischen $\lambda = 2 \times 10^{-6}$ und $\lambda = 4 \times 10^{-6}$ variierte.

Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, das nur für schwache Säuren absolute Gültigkeit hat, traf in der Regel nicht für die Farbsäuren zu, die wir untersuchten. Dieselben sind dafür viel zu stark sauer. Die Grenzleitfähigkeit dieser Körper wurde graphisch oder nach der empirischen Formel von Kohlrausch und Holborn bestimmt:

$$\mu_\infty - \mu = \alpha \sqrt[3]{\frac{1}{V \times 1000}}$$

In derselben Weise verfuhren wir für die Farbsalze. In obigem Ausdruck, sowie in den folgenden Tabellen bedeuten die Buchstaben wie üblich:

λ = spezifische Leitfähigkeit der Lösung in Kohlrauschschen Einheiten,

μ = einem gegebenen Volumen entsprechende Leitfähigkeit, also $\lambda \times V \times 10^3$,

μ_∞ = molekulare Grenzleitfähigkeit,

V = äquivalentes Volumen, also per Liter 1 Äquivalentgramm.

Um möglichst genaue Werte der Leitfähigkeit zu erhalten, war eine sehr sorgfältige Reinigung der meisten Farbstoffe nötig. Diese Beschäftigung ist sehr langwierig, jedoch von grundsätzlicher Bedeutung; in der Tat werden wir in der Folge je nach dem Grad der Reinheit der verwendeten Körper enorme Schwankungen zu konstatieren Gelegenheit haben. Dieser Nachteil machte sich besonders bei

Digitized by Google

Farbstoffen mit sehr hohem Molekulargewicht fühlbar, wie es die Baumwollfarbstoffe sind, unter denen z. B. das Kongorot erst nach sehr häufigen Kristallisierungen konstante Werte ergibt.

Leitfähigkeit der basischen Farbstoffe. Die untersuchten Farbstoffe dieser Klasse sind das Fuchsin (Rosanilinchlorid), Methylenblau, also Tetramethylthioninchlorid, Kristallviolett, Tolusafraninchlorid.

Die Herstellung und Reinigung dieser Substanzen erfordert die peinlichste Sorgfalt, denn es ist unbedingt nötig, daß die Produkte rein sind, wenn man Leitfähigkeitswerte von einiger Bedeutung erhalten will. Die ohne weiteres dem Handel entnommenen und verwendeten Farbstoffe ergeben in gewissen Fällen Leitfähigkeiten, die den doppelten oder dreifachen Wert derer erreichen, die man nach langandauernder Reinigung erhält. Die folgenden Zahlen entsprechen im allgemeinen Werten, die nach unserer Beobachtung sich nicht mehr durch wiederholtes Umkristallisieren der Produkte änderten.

Wir wollen kurz die Herkunft und die Behandlung, die wir den untersuchten Körpern zuteil werden ließen, angeben.

Das Fuchsin (Rosanilinchlorhydrat) war Handels-Diamantfuchsin und schon ziemlich rein; wir unterzogen es lediglich einigen Kristallisierungen in destilliertem Wasser und stellten eine Anfangslösung $^{n}/_{273}$ her, die 1,5 g trockene Substanz a. d. L. enthielt.

Äquivalentes Volumen	Spezifische Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit
V	$\lambda \times 10^3$	μ
273	0,3601	98,3
546	0,1815	99,1
1092	0,0912	99,6
2184	0,0457	99,7
∞		100,1

Kristallviolett (Hexamethylrosanilinchlorid), durch Kristallisieren gereinigt.

Äquivalentes Volumen	Spezifische Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit
V	$\lambda \times 10^3$	μ
68	1,277	86,9
136	0,686	93,3
272	0,362	98,6
544	0,183	99,6
1088	0,0922	100,3
∞		104,5

Digitized by Google

Methylenblau (Tetramethylthioninchlorid), durch Kristallisieren gereinigt, enthält 18,8% Wasser bei 100°.

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^8$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
200	0,5110	102,2
400	0,2675	107,0
800	0,1375	110,1
1600	0,0703	112,5
3200	0,0353	113,1
∞		116,0

Tolusafraninchlorid. Die Leitfähigkeitswerte des Handelsproduktes waren außergewöhnlich hoch, was auf Verunreinigung durch eine große Menge Salze zurückzuführen war. Nach vielfachem Kristallisieren erhielten wir beinahe konstante Werte, die nur ein Drittel der früher erhaltenen ausmachten. Das bei der letzten Kristallisierung erhaltene Produkt enthielt 13,6% Wasser bei 100°.

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^8$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,927	92,7
200	0,4995	99,9
400	0,259	103,7
800	0,131	104,9
1600	0,065	105,0
3200	0,033	105,2
∞		105,8

Bei allen diesen Salzen hat die äquivalente Leitfähigkeit das Bestreben, konstant zu werden. Der Dissoziationsgrad beim Volumen 2000 ist beinahe 0,9. Das ist das Kennzeichen binärer Salze.

Einige Forscher haben die Hypothese aufgestellt, daß die große Leitfähigkeit, die für einige Farbstoffe angegeben ist, auf eine Hydrolyse zurückzuführen sein müsse, die dieselben in Lösung durchmachten. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Untersuchung der H-Ionen nach der Methode von G. Bredig[1]) vermittels Diazoessigester ausgeführt. Wenn die Hypothese einer Hydrolyse der basischen Farbstoffe zutrifft, so wird sich bekanntlich freie Salzsäure bilden und infolgedessen H-Ionen in Lösung vor-

[1]) G. Bredig, Chem. Kinetik des Diazoessigesters (Heidelberg 1907).

Digitized by Google

handen sein:

$$\underset{\text{Farbsalz}}{\overset{+}{B} - \overset{-}{Cl}} + H_2O = \overset{+}{B} - \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} - \overset{-}{Cl}$$

Die Bredigsche Methode ist empfindlich genug, um im Falle des Vorhandenseins von H-Ionen die Reaktion zu katalysieren:

$$N_2CHCO_2C_2H_5 + H_2O = N_2 + OHCH_2COOC_2H_5 .$$

Die mit dem Thermostat bei 25° vorgenommenen Messungen ergeben Resultate, die beweisen, daß die basischen Farbstoffe Fuchsin, Methylenblau und Safranin keine Spur von Hydrolyse in Lösung erleiden. Die Leitfähigkeitswerte können also nur von der einfachen Dissoziation dieser Körper in ihre Ionen herrühren. Nun zeigen aber die Werte der äquivalenten Leitfähigkeit an, daß diese Salze nicht mehr als zwei Ionen bilden können, von denen also das eine das anorganische Ion und das andere das organische Ion des Farbstoffes sein muß.

Nach dem Summierungsgesetz von F. Kohlrausch ist die Grenzleitfähigkeit für Körper, die dissoziieren, ohne Hydrolyse zu erleiden, gleich der Summe der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten:

$$\mu = v + \nu .$$

Die Geschwindigkeit v des Farbstoffions kann also berechnet werden, indem man von der äquivalenten Grenzleitfähigkeit die Wanderungsgeschwindigkeit des anorganischen Ions abzieht.

In der nachfolgenden Tabelle geben wir die bei den verschiedenen Chlorhydraten, die wir untersuchten, erhaltenen Werte des Farbstoffions wieder.

Farbsalz	μ_∞	ν (Cl)	v (Farbstoffion)
Fuchsin (Chlorid) . .	100,1	75,8	24,3
Kristallviolett „ . .	104,5	75,8	28,7
Methylenblau „ . .	116,0	75,8	40,0
Safranin „ . .	105,8	75,8	30,0

Diese Geschwindigkeiten entsprechen der Erwartung; sie sind von der Größenordnung der Geschwindigkeiten großer organischer Ionen.

Wir können daraus schließen, daß die Salze der basischen Farbstoffe sich wie binäre Elektrolyten verhalten, sie zerfallen in zwei Ionen, von denen das eine organisch, das andere anorganisch ist.

Leitfähigkeit der Lösungen saurer Farbstoffe. Das Studium der elektrolytischen Beschaffenheit der Lösungen saurer

Digitized by Google

Farbstoffe ist noch in den Anfängen; die Pikrinsäure allein ist Gegenstand umfassender Studien von Markwald, V. Rothmund und Grotus gewesen. L. Vignon hat gleichfalls in einer neueren Arbeit die Leitfähigkeit verschiedener Farbstoffe bei wechselnder Temperatur untersucht. Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf die freien Säuren des Naphtholgelbs S und des Kristallponceaus und einige ihrer Salze. Zu dem Zweck haben wir die Serie folgender Farbstoffderivate hergestellt:

Freie Säure des Kristallponceaus. Wir haben in einem Vorversuch diese Säure durch die Einwirkung von Salzsäure in mittelstarker Verdünnung auf ihr Natriumsalz freizumachen versucht. Trotz mehreren aufeinanderfolgenden Kristallisierungen ergab das erhaltene Produkt, auf einem Platinblech verbrannt, stets Asche. Wir haben dann nach einer anderen Methode gesucht. Sisley[1]), der diese Säure hergestellt hat, benutzte ihr Calciumsalz, das er durch Schwefelsäure in alkoholischer Lösung spaltete. Wir haben durch eine Bleinitratlösung das Natriumsalz des Ponceaus gefällt und so ein pulveriges dunkelrotes Produkt erhalten, das Bleisalz des Ponceaus. Das gefällte Präparat wurde sorgfältig gereinigt, getrocknet, in einer großen Menge kochenden Wassers aufgelöst und durch die genau nötige Menge Schwefelsäure gefällt. Das Fällungsprodukt des Bleisulfats wurde filtriert und die Lösung, welche die freie Ponceausäure enthielt, stark konzentriert. Sie ergab keine Fällung mehr, weder mit H_2SO_4 noch mit H_2S.

Von der in warmem Zustand gesättigten Lösung trennt sich die Ponceausäure durch Abkühlen als ein schön dunkelrot gefärbter Schlamm, der das Wasser energisch hält und getrocknet einen hübschen Reflex von Gold-Grün annimmt. In einer kleinen Menge Azeton aufgelöst, kristallisiert derselbe bei Zusatz eines doppelten Volumens Äther, in welchem er unlöslich ist. Gesammelt, in Äther gewaschen und getrocknet hat diese Säure das Aussehen eines dunkelroten kristallinischen Pulvers. Das Produkt ist in Wasser sehr leicht löslich und die erhaltene Lösung ist blutrot. Sisley, der die Löslichkeit der Säure im Wasser bestimmte, fand 209,6 g a. d. L. und in einer Lösung mit 5 ‰ Schwefelsäure 180 g a. d. L. Trocknung bei 100—105° und konstantem Gewicht ergab eine Wasserhaltigkeit des Produktes von 12,12 %. Bei Verbrennung fand man keine Aschespuren.

[1]) P. Sisley, Rev. gén. mat. col., p. 90 (1902).

Digitized by Google

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	3,447	344,7
200	1,766	353,3
400	0,900	360,0
800	0,457	365,5
1600	0,230	368,1
3200	0,116	369,9
∞		372,8

Natriumsalz des Kristallponceaus. Wir begnügten uns damit, das schon sehr reine Salz, das wir zur Verfügung hatten, noch einmal aus Wasser umzukristallisieren. Die Wasserhaltigkeit bei 100—105° betrug 19,17%.

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,824	82,4
200	0,425	85,0
400	0,2175	87,0
800	0,1101	88,1
1600	0,0557	89,2
∞		92,9

Magnesiumsalz des Kristallponceaus. Wir haben zunächst reines Magnesiumchlorid hergestellt durch Sättigen von Salzsäure mit Magnesia, die selbst durch Fällen einer $MgSO_4$-Lösung mittels NH_3 und darauffolgendes Waschen und Kalzinieren des so erhaltenen Produktes gewonnen war. Wir setzten einer Natriumsalzlösung des Ponceaus einen Überschuß von $MgCl_2$-Lösung zu, worauf das Magnesiumsalz des Ponceaus sich sofort als bräunlichrotes, kristallinisches Pulver niederschlug, das gewaschen und in einer grossen Menge kochenden Wassers aufgelöst durch Abkühlen zu gelblichgrünen Splittern mit goldigem Glanz kristallisierte. Der durch Erwärmen im Trockenschrank bei 100—105° bestimmte Wassergehalt betrug 15%. Das Produkt ist sehr wenig löslich in Wasser. Die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde unter denselben Bedingungen wie zuvor ausgeführt und ergab:

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
500	0,150	75,0
1000	0,0786	78,6
2000	0,0406	81,3
∞		84,7

Digitized by Google

Freie Säure des Naphtholgelbs S. Diese 2-4-Dinitronaphthol-1-7-Sulfonsäure, schon lange durch E. Knecht[1]) bekannt, wurde durch Auflösen ihres Natriumsalzes in konzentrierter kochender Salzsäure hergestellt. Sie kristallisiert durch Abkühlen zu hellgelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Das Produkt wurde abgesondert, mit konzentriertem HCl und dann mit etwas Wasser gewaschen, darauf wieder in Wasser aufgelöst. Die in warmem Zustand stark konzentrierte Lösung ließ die Säure durch Abkühlen mit kleinen Nadeln kristallisieren, die wir von der Mutterlauge trennten, und lange mit Wasser reinigten, um sicher auch die letzten Spuren von HCl zu entfernen. Darauf wurde die Substanz noch einmal aus Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Wassergehalt bei 100—105°: 17,7 %.

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	2,451	245,1
200	1,371	274,1
400	0,765	306,0
800	0,416	332,9
1600	0,220	351,0
3200	0,114	364,6
∞		376,2

Natriumsalz des Naphtholgelbs S. Es stand uns ein sehr reines Produkt zur Verfügung, so daß wir es für überflüssig hielten, eine neue Behandlung vorzunehmen. Wassergehalt bei 100—105°: 7,65 %.

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,964	96,4
200	0,505	101,1
400	0,267	106,8
800	0,135	108,4
1600	0,0688	110,1
3200	0,0348	111,1
∞		114,0

Magnesiumsalz des Naphtholgelbs S. Wir stellten dasselbe durch Sättigung der Säure mit reinem Magnesiumoxyd her

[1]) E. Knecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2029 (1881).

Digitized by Google

Es ist sehr löslich in Wasser und kristallisiert schwer. Wassergehalt bei 100—105°: 20,02%.

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,957	95,7
200	0,525	105,0
400	0,278	111,1
800	0,147	117,2
1600	0,0769	122,7
3200	0,0391	125,4
∞		128,2

Die sauren Farbstoffe, das Naphtholgelb und das Kristallponceau, sind demnach sowohl als Säuren wie als Natrium- oder Magnesiumsalze Elektrolyte, sie werden in verdünnten Lösungen vollständig in ihre Ionen dissoziiert.

Pikrinsäure.

1. Pikrinsäure:

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
20	16,545	330,9
50	7,002	350,1
100	3,598	359,8
500	0,747	373,7
1000	0,377	376,8
2000	0,189	378,7
∞		384,1

2. Ammoniumpikrat:

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,8064	89,4
200	0,4605	92,1
400	0,2330	93,2
800	0,1170	93,6
1600	0,0586	93,8
3200	0,0293	93,8
∞		93,8

Diese Resultate zeigen, daß die sauren Farbstoffe sich wie die basischen verhalten, d. h. daß sie Elektrolyte sind. Wie im Falle der basischen Farbstoffe erleiden die Lösungen der Alkalisalze der sauren Farbstoffe keine Spur von Hydrolyse. Die Leit-

Digitized by Google

fähigkeit kann also nur von ihren eigenen Ionen herrühren. Wenn wir von den Grenzwerten der äquivalenten Leitfähigkeiten die bekannte Wanderungsgeschwindigkeit der anorganischen Ionen abziehen, so erhalten wir wie früher Werte von der Größenordnung der Geschwindigkeiten großer organischer Ionen. Bei Anwendung des Kohlrauschschen Summierungsgesetzes auf die verschiedenen Salze und auf die Kristallponceausäure erhält man folgende Werte:

	μ_∞	v anorgan. Ion	v Ponceau-Ion	Mittel
Na-Salz	92,9	52,0	40,9	
Mg-Salz	84,7	54,0	30,5	32,2
Freie Säure	372,8	347,5	25,3	

Diese Werte sind von der Größenordnung der Wanderungsgeschwindigkeiten großer organischer Ionen.

Man stellt des weiteren fest, daß die äquivalente Leitfähigkeit konstant zu werden sucht und daß der Dissoziationsgrad beim Volumen 2000 in der Nähe von 0,9 ist, welche Zahl für binäre Salze charakteristisch ist.

Die für die Zusammensetzungen des Naphtholgelbs erhaltenen Werte zeigen, daß die Reinheit dieser Substanzen keine absolute ist. Die Schwankung der äquivalenten Leitfähigkeiten mit dem Grad der Verdünnung zeigt an, daß sie noch schwach mit salzigen Unreinheiten behaftet sind. Das tritt besonders deutlich bei dem Mg-Salz hervor. Die für die Wanderungsgeschwindigkeit des Farbstoffions gefundenen Werte sind deshalb zu hoch und wenig konstant.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Pikrinions ist folgende:

	μ_∞	v anorg. Ion	v Pikrinion
Pikrinsäure. . . .	384,1	347,5	36,6
Ammoniumpikrat	93,8	70,2	23,6

Der Unterschied der beiden für das Pikrinion gefundenen Werte kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, daß die für die Wanderungsgeschwindigkeit des H-Ions bei 25° angegebenen Werte zwischen 347 [1]) und 365 [2]) variieren. Der Wert 347,5, den wir für unsere Berechnungen benutzten, schien uns der beste, er ist von Gorke [3]) in einer neueren Arbeit festgelegt.

[1]) W. Ostwald und Luther, Hand- und Hilfsbuch für d. physik.-chem. Praktikum.

[2]) A. A. Noyes und G. V. Sammet, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 49 (1903).

[3]) H. Gorke, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 495 (1908).

Digitized by Google

Die Leitfähigkeitswerte der freien Farbsäuren sind besonders interessant. Sie zeigen, daß im Gegensatz zu häufigen Annahmen diese Säuren einen sehr hohen Dissoziationsgrad haben, der der totalen Dissoziation nahekommt für die Lösungen, mit denen wir gearbeitet haben. Das sind also starke Säuren. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist auf sie nicht mehr anwendbar, es ergibt Werte für die Affinitätskonstante, die sich mit der Verdünnung ändern.

Leitfähigkeit der Baumwollfarbstoffe*).

Wir haben von dieser Klasse nur das Kongorot und das Benzopurpurin untersucht. Diese beiden Produkte ergaben selbst nach vielfachem Kristallisieren noch wenig konstante Resultate. Um eine größere Reinheit zu erzielen, zerlegten wir die Farbsalze durch Salzsäure. Die freien Säuren des Kongorots und des Benzopurpurins wurden gefällt, dann sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknung wurden sie in Gegenwart der für die Salzbildung genau nötigen Menge Na_2CO_3 aufgelöst und die Farbsalze dann durch Kristallisieren gewonnen. Die so hergestellten Produkte sind entschieden reiner und ergaben bessere Resultate. Die große Schwierigkeit der Beschaffung dieser Baumwollfarbstoffe

*) Anm.: In einer neueren Arbeit (Journ. Soc. of Dyers and Colourists, Juli 1909) machen E. Knecht und Batey das Ergebnis ihrer Untersuchungen der Leitfähigkeit einiger sauren und Baumwoll-Farbstoffe bekannt. Wir haben versucht, die von diesen Forschern angegebenen Werte mit den von uns gefundenen zu vergleichen. Das ist da möglich, wo die Untersuchungen sich auf dieselben Farbstoffe beziehen, so für Benzopurpurin und Naphtholgelb als Säure. Knecht und Batey bezeichnen ihre Lösung in Grammmolekülen, während Pelet und Wild sie in Äquivalentgrammen ausdrücken. Es entspricht also die höchste von Knecht und Batey erreichte Verdünnung V = 1600 dem Volumen 800 von Pelet und Wild.

Man kann sich eine ungefähre Vorstellung von der Übereinstimmung der Resultate machen durch folgende Berechnung:

Pelet und Wild . Benzopurpurin (Na-Salz bei 25°) Vol. 800 $\mu = 99{,}2$

Knecht und Batey „ (Na-Salz bei 18°) $\mu = \frac{205{,}2}{2} = 102{,}6$

Da die Schwankung der Leitfähigkeit pro Grad zwischen 18° und 25° 2,2 beträgt, so hätten wir bei 18° gefunden: $99{,}2 - 2{,}2 \times 7 = 83{,}8$ für das Na-Salz.

Indem man den dem Na-Ion entsprechenden Wert (Pelet und Wild) bzw. den dem K-Ion entsprechenden (Knecht und Batey) abzieht, findet man

$$83{,}8 - 42{,}9 \text{ (Na-Ion bei } 18°) = 40{,}9$$
$$102{,}6 - 63{,}7 \text{ (K-Ion bei } 18°) = 38{,}9$$

Wir finden also in beiden Fällen eine so ziemlich gleiche Geschwindig-

Digitized by Google

in reinem Zustand ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß diese Körper sich in konzentrierter Lösung, wie wir in der Folge sehen werden, zum Teil im Kolloidzustand befinden. Wir wissen, daß die Micellen mit großer Zähigkeit Elektrolytspuren zurückhalten, die man infolgedessen kaum ganz entfernen kann.

Das nach dem angegebenen Verfahren erhaltene Kongorot enthielt 17,1% Wasser. Wir stellten eine Anfangslösung $^n/_{100}$ mit 3,48 g trockenem Farbstoff a. d. L. her.

Das Benzopurpurin verlor bei 100° 21,3% seines Gewichts. Eine Lösung $^n/_{100}$ enthält 3,62 g trockenen Farbstoff a. d. L.

Die mit diesen Lösungen erhaltenen Resultate sind folgende:

Kongorot (Na-Salz).

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^8$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,646	64,6
200	0,357	71,4
400	0,193	77,2
800	0,105	84,1
1600	0,0552	88,3
3200	0,0282	90,4
∞		93,3

keit des halben Benzopurpurinions, so daß durch die Kontrolle mittels der Knechtschen Ergebnisse unsere Untersuchungen bestätigt werden.

Durch dieselbe Berechnung findet man nach unseren Resultaten für die Säure des Naphtholgelbs eine äquivalente Leitfähigkeit von 298,6 bei 18°, während Knecht und Batey 300 finden.

Diese Berechnungen stellen übrigens nur eine grobe Annäherung zu Vergleichszwecken dar, und es ist zu bedauern, daß Knecht und Batey bei der Verdünnung V = 800 stehen blieben, deren Ergebnisse nicht zur Berechnung von μ_∞ genügen.

Die Untersuchungen veranlassen Knecht, die Farbstoffe in Lösung lediglich als Elektrolyte zu betrachten, und er kritisiert in dieser Hinsicht den Gebrauch von Handelsfarbstoffen bei unseren Ultramikroskopstudien. Wir müssen hierzu bemerken, daß unter den von uns verwendeten Handelsfarbstoffen viele schon rein waren. Dieser Umstand hat übrigens keine Bedeutung in bezug auf das Ergebnis, und es bleibt bestehen, was wir zuerst festgestellt haben, nämlich: Alle Farbstoffe in Lösung (ob basische, saure oder Baumwoll-Farbstoffe) sind Elektrolyte. Diese Elektrolyte mit hohem Molekulargewicht können sich teilweise im Zustande von Pseudolösungen befinden und gehen leicht in den Kolloidzustand über. Der letztere Charakter scheint uns vom Färbestandpunkt aus die weittragendste Bedeutung zu haben.

Digitized by Google

Benzopurpurine (Na-Salz).

Äquivalentes Volumen V	Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^3$	Äquivalente Leitfähigkeit μ
100	0,829	82,9
200	0,448	89,7
400	0,240	96,1
800	0,124	99,2
1600	0,0625	99,5
3200	0,0313	100,2
∞		103,1

Diese Werte zeigen, daß die Baumwollfarbstoffsalze in Hinsicht auf ihre elektrische Leitfähigkeit sich in analoger Weise verhalten wie die Farbstoffe, die wir bereits untersucht haben, was man von vornherein nicht vermuten sollte: sie sind also Elektrolyte. Dieses Ergebnis ist überraschend, denn während die sauren und basischen Farbstoffe leicht dialysierende Wände passieren, durchdringen das Kongorot, das Benzopurpurin und allgemein die Baumwollfarbstoffe das Pergament nicht und zeigen ferner bei Beobachtung mit dem Ultramikroskop zahlreiche Micellen. Die Sorgfalt, mit der wir diese Substanzen gereinigt haben, berechtigt uns jedoch zu der Behauptung, daß es ganz unmöglich ist, selbst wenn noch einige Unreinheiten vorliegen sollten, die hohen Werte, welche wir für die Leitfähigkeit finden, lediglich auf von den Kolloidmicellen zurückgehaltene Elektrolyte zurückzuführen. Wir müssen also daraus schließen, daß ein Körper zu gleicher Zeit die Eigenschaften der Kristalloide und die der Kolloide haben kann, d. h., daß die betreffenden Lösungen neben den Micellenpartikeln auch ionische Partikel enthalten können.

Die Leitfähigkeit dieser Substanzen zeigt eine gewisse Anomalie. Sie ist in ihrem Verlauf etwas verschieden von der eines Salzes. Das tritt am deutlichsten bei dem Natriumsalz des Kongorots hervor. Dort ist die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit zwischen den Volumina 100 und 3200 zu stark. Die Unregelmäßigkeit könnte von folgenden Ursachen herrühren:

1. Von einer Hydrolyse, die jedoch nicht vorliegt. Nach unseren Untersuchungen enthalten die Lösungen der sauren sowohl wie der Baumwollfarbstoffe keine freien H-Ionen.

2. Von Unreinheiten, die noch im Produkt enthalten sind. Bekanntlich genügen bei Körpern mit hohem Molekulargewicht, wie Benzopurpurin und Kongorot, schwache Spuren anorganischer

Digitized by Google

Elektrolyte, die ein viel geringeres Molekulargewicht haben, um die Resultate zu fälschen.

Immerhin scheint uns diese Fehlerquelle, wiewohl sie in dem vorliegenden Falle nicht ausgeschlossen ist, nicht die Ursache der Abweichungen zu sein. Unsere Leitfähigkeitsbestimmungen erstreckten sich auf Benzopurpurin, das mit peinlicher Sorgfalt gereinigt war, und zwar auf zwei verschiedene Arten. Einmal haben wir durch aufeinanderfolgende Kristallisierungen kleine Quantitäten gereinigt, bis die Leitfähigkeit nicht mehr abnahm. Zu Beginn sank μ beim Volumen 3200 bis auf den konstanten Wert 102,0 herab. Das andere Mal wurde Benzopurpurin in reine Säure übergeführt, und dann wurde die erhaltene reine Säure durch die genau nötige Menge reines Na_2CO_3 neutralisiert. Das erhaltene Produkt wurde durch vielfaches Kristallisieren gereinigt. Für das Volumen 3200 fanden wir $\mu = 100{,}2$. Wir dürfen also wohl annehmen, daß die Reinigung so vollständig als irgend möglich war und müssen eine dritte Ursache für die Erklärung der beobachteten Anomalie ins Auge fassen. Es wäre das

3. ein Übergang aus dem Kolloidzustand in den Kristalloidzustand unter dem Einfluß der Verdünnung. Diese Hypothese ist auf der Tatsache aufgebaut, daß die Zahl der mit dem Ultramikroskop sichtbaren Micellen mit der Verdünnung sehr verdünnter Lösungen abnimmt in der Weise, daß man oft gar keine Micellen mehr findet.

Die hohen Werte der äquivalenten Leitfähigkeiten lassen vermuten, daß der Teil des Farbstoffes, der sich im Kolloidzustand befindet, außerordentlich gering sein muß im Vergleich zur ganzen Menge.

Das Studium der freien Säuren des Benzopurpurins und des Kongorots hat interessante Resultate ergeben.

Wenn man dem Handelskongorot (Na-Salz) eine Mineralsäure zusetzt, erhält man einen schwarz-violetten Niederschlag, der sich leicht in Gegenwart von Elektrolyten ablagert und die freie Säure des Farbstoffes darstellt. Diese blaue Masse ist in Gegenwart von Elektrolyten unlöslich. Werden die Elektrolyte durch Auswaschen mit destilliertem Wasser entfernt, so bildet die blaue Säure des Kongorots eine prächtige Kolloidlösung.

Diese Kolloidlösung besitzt nur sehr schwache Färbeeigenschaften. Ihre Leitfähigkeit ist äußerst gering (der für äquivalente Leitfähigkeit berechnete Wert ist 5). Sie rührt wahrscheinlich von

Digitized by Google

Elektrolytspuren her und ist nicht etwa auf eine Dissoziation zurückzuführen, da durch die Bredigsche Methode mit Diazoessigester freie H-Ionen nicht nachgewiesen werden.

Es besteht also ein großer Unterschied zwischen den Baumwollfarbstoffen als Na-Salzen, die Elektrolyte in verdünnter wässeriger Lösung sind, und den respektiven freien Säuren dieser Farbstoffe, die Pseudolösungen bilden.

Beziehungen zwischen Farblösung und Kolloidzustand.

Verschiedentlich haben Autoren die Farblösungen mit Kolloidlösungen verglichen, und besonders in den letzten Jahren haben eine große Zahl von Forschern solche Angaben gemacht. Wir müssen natürlich den Leser auf die verschiedenen Werke verweisen, die den Kolloidzustand behandeln[1]), halten es aber für nötig, die hauptsächlichsten Eigenschaften der Kolloide ins Gedächtnis zurückzurufen, indem wir sie kurz resümieren.

Die Kolloidlösungen sind Zweiphasensysteme, welche aus einer Flüssigkeit gebildet sind, die einen festen Körper in Suspension (Suspensoide) oder einen flüssigen Körper fein verteilt (Emulsoide) enthält. Die schwimmenden Teilchen, Micellen genannt[2]), können verschiedene Größen zwischen 8 und 200 $\mu\mu$ erreichen.

Diese Micellen sind mit dem Ultramikroskop erkennbar, weisen oszillierende Bewegungen, die sogenannte Brownsche Bewegung auf, und verändern zudem ihre Lage durch Translation. Gewisse Pseudolösungen enthalten amikronische Micellen, d. h. solche, die mit dem Ultramikroskop nicht wahrnehmbar sind und deren Größe der großer Moleküle vergleichbar ist. Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes werden die Micellen von einem Pol zum andern transportiert (Kataphorese). Die Richtung des Transports bestimmt das Zeichen der Kolloidlösung. Man weiß jetzt, daß dieselbe kolloide Lösung positiv oder negativ sein kann; das hängt von der Natur der intermicellären Flüssigkeit und der Elektrolyte ab, die sie enthält. Die Micellen halten einen Teil des aufgelösten Elektrolyts zurück und

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909, Theodor Steinkopff); H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909, Akad. Verlag); R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905, Fischer) und A. Müller, Allgemeine Chemie der Kolloide (Leipzig 1907, A. Barth).

[2]) Der hier und weiter unten gebrauchte Ausdruck „Micelle" stammt von dem Botaniker Nägeli. In den neueren Werken über Kolloidchemie (Wo. Ostwald, H. Freundlich) findet man dafür den Ausdruck „disperse Phase".

Digitized by Google

man kann sie als von einem Kern gebildet betrachten, der eine Umkleidung trägt; dieselbe ist aus einem löslichen Teil von veränderlicher chemischer Zusammensetzung gebildet, welche nicht nur von der intermicellären Flüssigkeit, sondern auch von den vorhergehenden Zuständen abhängt, welche die Pseudolösung durchgemacht hat.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß die Pseudolösungen nicht die Eigenschaften der wirklichen Lösungen haben, da die Micellen in Suspension nicht die Eigenschaften der Flüssigkeit beeinflussen. Sie haben theoretisch keine Leitfähigkeit oder osmotische Spannung, woraus folgt, daß die Bestimmung des Molekulargewichts zu keinem Resultat führt.

Wenn man in eine Pseudolösung eine Elektrolytlösung bringt, so gerinnt das Kolloid, indem es ein Gel bildet. Diese Wirkung ist dem Ion des Elektrolyts, das ein dem des Kolloids entgegengesetztes Zeichen hat, zuzuschreiben. Schulze hat als erster gezeigt, daß die dreiwertigen Ionen eine stärkere Wirkung haben als die zweiwertigen, und die zweiwertigen eine stärkere wie die einwertigen. Es bedarf, angenähert wenigstens, für eine Einheit eines dreiwertigen Ions einer Summe von dreißig Einheiten eines zweiwertigen und einer solchen von tausend Einheiten eines einwertigen Ions, um eine gegebene Kolloidlösung mit entgegengesetztem Zeichen zum Gerinnen zu bringen.

Die H- und OH-Ionen machen eine Ausnahme von dieser Regel, ihre Wirkung ist stärker, als ihre Wertigkeit angibt. Die mehrwertigen Ionen mit gleichem Zeichen wie die Kolloidlösung verzögern die Flockenbildung oder üben eine auflösende Wirkung aus.

Wenn man in ein gegebenes Kolloid eine Kolloidlösung mit entgegengesetztem Zeichen bringt, so findet gegenseitige Fällung der beiden Kolloide statt.

Zwei Kolloidlösungen mit gleichem Zeichen fällen sich nicht. Diese Regeln gelten für die Suspensoide, während man bei den Emulsoiden viele Abweichungen konstatiert.

Kolloidzustand der Farbstoffe. Zahlreiche Autoren haben sich mit den Kolloideigenschaften der Farbstoffe beschäftigt, so daß es angebracht ist, die in dieser Richtung ausgeführten Forschungen kurz wiederzugeben.

F. Krafft[1]) und Preuner[2]), wiesen zuerst nach, daß die

[1]) F. Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1608 (1899).

[2]) Preuner, Dissertation (Heidelberg 1898).

Digitized by Google

wässerigen Lösungen substantiver Farbstoffe kolloider Natur sind, worauf ihr Verhalten bei der Dialyse und bei der kryoskopischen Ermittlung ihres Molekulargewichts schließen ließ.

Nach F. Krafft zeigen ferner die wässerigen Lösungen basischer Farbstoffe abnormale Molekulargewichte, während die alkoholischen Lösungen echte Lösungen sein sollen.

Farbstoff	Molekulargewicht		
	in wässeriger Lösung	in alkohol. Lösung	theoretisch
Fuchsin	520—617	320—344	337
Methylviolett	804—870	403—421	407,9
Benzopurpurin . . .	3000	—	724
Diamin blau	3430	—	999
Tannin	1587	—	322

Seit dieser Veröffentlichung haben zahlreiche Forscher, die sich mit den Kolloideigenschaften befaßten, die Lösungen von Farbstoffen bei ihren Untersuchungen verwendet; so u. a. W. Biltz[1]), der beweist, daß gewisse Schwefelfarbstoffe (Immedialblau) den Charakter einer negativen Pseudolösung tragen; V. Henri und J. Larguier des Bancels[2]), welche die Lösungen von Anilinblau für ihre Fällungsuntersuchungen verwenden; P. D. Zacharias[3]), der unermüdlich behauptet, daß die Farbstoffe Kolloidlösungen sind; E. Raehlmann[4]) und L. Michaelis[5]), welche die Farblösungen mit dem Ultramikroskop untersuchen. Raehlmann findet, daß die Lösungen von Preußischblau, Karmin, Naphtholgelb, Methylviolett ultramikroskopische Partikelchen enthalten. Michaelis teilt auf Grund von Untersuchungen in gleicher Richtung die Farbstoffe in total auflösbare (Fuchsin, Indulin, Anilinblau), partiell auflösbare (Kapriblau) und unauflösbare (Fluorescin und Methylenblau) ein.

R. Zsigmondy[6]) zeigt, daß die Lösung von Karmin bei Ultramikroskopuntersuchung kolloiden Charakter aufweist, und A. Lottermoser[7]) und W. Spring[8]) bedienen sich der Lösungen von Farbstoffen bei ihren Kataphoreseuntersuchungen.

[1]) W. Biltz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2973 (1905).
[2]) V. Henri und J. Larguier des Bancels, Compt. rend. **140**, 1647 (1905).
[3]) P. D. Zacharias, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 468 (1902).
[4]) E. Raehlmann, Ber. d. deutsch. physik. Ges. **36**, 330 (1903).
[5]) L. Michaelis, Virchows Annal. **179**, 195 (1905).
[6]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905).
[7]) A. Lottermoser, Anorg. Kolloide, S. 76 (Stuttgart 1901).
[8]) W. Spring, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **35**, 780 (1898).

Digitized by Google

Nach den Ergebnissen der Dialyse haben O. Teague und B. H. Buxton[1]) die Farbstoffe folgendermaßen eingeteilt:

Farbstoff	Dialyse	Kolloide Eigenschaften
Methylenblau, Chrysoidin, Safranin, Eosin, Bismarckbraun, Alizarinrot	Dialyse beträchtlich bei Zimmertemperatur	wenig kolloid
Neutralrot	dialysiert langsam bei Zimmertemperatur, rasch bei 37°	mäßig kolloid
Nilblau, Anilinblau	Keine Dialyse bei Zimmertemperatur, etwa bei 37°	hoch kolloid
Alkaliblau, Kongorot, Azoblau, Nachtblau	Keine Dialyse bei Zimmertemperatur und bei 37°, selbst nicht beim Kochen	vollständig kolloid

Wenn man die ultramikroskopischen Beobachtungen von E. Raehlmann[2]), L. Michaelis[3]), O. Teague und B. H. Buxton[3]), H. Freundlich und W. Neumann[3]) und L. Pelet[4]) zusammenfaßt, gelangt man zu folgender Einteilung:

Kolloidlösungen: Fuchsin, Nachtblau, Roccellin, Chromazonrot und Baumwollfarbstoffe[5]).

Halbkolloidlösungen: Methylviolett, Kristallviolett, Kapriblau, Nilblau, Neutralrot, Helvetiablau, Anisolin 3 B, Rhodamin 6 G.

Echte Lösungen. In Wasser gebildet von: Pikrinsäure, Methylenblau, Malachitgrün, Eosin, Fluorescein, Auramin, Alizarinrot.

Diese Einteilung darf natürlich nur als summarisch betrachtet werden, denn je nach Reinheit des Produktes und den Versuchsbedingungen findet man manchmal abweichende Ergebnisse. Das Alkaliblau wird von O. Teague und B. H. Buxton, H. Freundlich

[1]) O. Teague und B. H. Buxton, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 489 (1907).
[2]) Loc. cit.
[3]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. **3**, 80 (1908).
[4]) L. Pelet, Bull. Soc. vaud. sc. nat., p. 128 (1909).
[5]) Nach neueren Untersuchungen von Bayliss (Proc. Roy. Soc. **81**, 269 [1909]) zeigt das in Lösung befindliche sehr reine Kongorot keine Micellen, aber unter der Einwirkung von Elektrolytspuren werden die Micellen mit dem Ultramikroskop erkennbar. Wir haben später auch beobachtet, daß die Micellen fast vollständig in gereinigten Kongorotlösungen verschwanden.

Digitized by Google

und W. Neumann, E. Raehlmann und L. Michaelis als hochkolloid betrachtet, es dialysiert kaum und filtriert sehr langsam, jedoch konnte Pelet keine Micellen in den Lösungen dieses Farbstoffes finden. Die Art der Beleuchtung des Ultramikroskops[1]) ist auch von großer Bedeutung. So hat das Methylenblau, das bei künstlicher Beleuchtung homogen gefunden wurde, uns vermittelst des Sonnenlichtes das Vorhandensein von Micellen ergeben.

In ihrer Studie teilen Freundlich und Neumann die Kolloidfarbstoffe in zwei Gruppen: solche, die wie das Kongorot zu den Suspensions- oder lyophoben Kolloiden gerechnet werden müssen, und solche, die wie das Nachtblau zu den Emulsions- oder lyophilen Kolloiden gehören.

Wirkung der Elektrolyte auf die Farbstoffe. A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine[2]) haben vergleichende Untersuchungen mit dem Ultramikroskop über die Wirkung einiger Elektrolyte auf eine Anzahl Kolloid- und Farbstofflösungen angestellt. In den ausgeführten Versuchen haben sie übereinstimmende Ergebnisse gefunden, die zeigen, daß die einer positiven Kolloidlösung hinzugefügten Säuren die Micellen vermehren, während sie die negativen Kolloidpartikelchen vermindern. Die Alkalien wirken umgekehrt. Der Zusatz von Substanzen, die imstande sind, die Größe der Farbstoffteilchen zu erhöhen, machte auch die Micellen mit dem Ultramikroskop erkennbar. Diese Untersuchungen wurden auf einige spezielle Fälle beschränkt, so daß man keine allgemeingültigen Schlüsse daraus ziehen kann.

In ihren Arbeiten haben R. Höber[3]) sowie O. Teague und B. H. Buxton[4]) die Wirkung einiger Salze studiert. Besonders Höber bedient sich der Lösungen von Calcium-Chlorid und Nickel-Chlorid und untersucht ihre Wirkung auf eine Reihe von sauren Farbstoffen. Er fand, daß viele unter diesen wie Benzopurpurin, Brillantkongo, Echtrot, Cyanosin, Biebricher Scharlach, Azoblau usw. sich niederschlagen, während andere, wie z. B. Patentblau und Trypanrot, Lichtgrün und Naphtholgelb einen Niederschlag nicht ergeben.

---

[1]) Bei mittelstarker Beleuchtung ist es viel leichter, die Micellen der roten oder braunen Farbstoffe wahrzunehmen, als die der blauen oder grünen.

[2]) A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine, Compt. rend. **145**, 918 (1907).

[3]) R. Höber, Biochem. Zeitschr. **20** (1909); R. Höber und Chassin, Koll.-Zeitschr **3**, 76 (1908).

[4]) Loc. cit.

Digitized by Google

Kann man nun aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen Schlüsse auf den Kolloidcharakter ziehen? Wir sind der Meinung, daß man in der Sache sehr vorsichtig sein muß, da die Farbstoffe sich in diesen Fällen wie Elektrolyten verhalten können und es mehr als wahrscheinlich ist, daß zwischen dem Farbstoff und dem zugesetzten Salze Reaktion stattfindet und durch doppelte Zerlegung

$$\underset{\text{Farbstoff}}{2A - Na} + CaCl_2 = A_2 - Ca + {}_2NaCl$$

sich einfach Calciumsalz bildet, dessen mehr oder weniger starke Löslichkeit man wahrnimmt. So wird z. B. das Benzopurpurin durch $CaCl_2$ gefällt, während das Trypanrot, ein sulfoniertes Produkt des Benzopurpurins und gleichfalls hochkolloid, keinen Niederschlag bildet.

Wir müssen übrigens bemerken, daß bei den sauren Farbstoffen die Beobachtungen schwierig sind, da die Säuren die Farbstoffsäuren freizumachen suchen, welche häufig löslicher als der Farbstoff im Natriumsalzzustand sind. Die anorganischen Salze suchen die entsprechenden Farbsalze zu bilden und die Derivate der zwei- und mehrwertigen weniger löslichen Metalle schlagen sich nieder; außerdem bilden sich bei diesen Reaktionen, wie obige Gleichung anzeigt, andere Salze (NaCl usw.), welche die Löslichkeit des Farbstoffes vermindern.

Wir haben eine Reihe von Untersuchungen mit dem Ultramikroskop ausgeführt, indem wir verschiedene Salze auf einige Farblösungen einwirken ließen.

Wie der Leser bemerken wird, finden wir in den meisten Fällen Resultate, welche mit den durch die Gerinnungsregeln der Pseudolösungen vorgesehenen in Einklang sind; in einigen Fällen weichen sie jedoch davon ab. Diese abweichenden Ergebnisse können von ungenügenden Beobachtungen oder aber davon herrühren, daß wir es bei den Farbstoffen nicht nur mit kolloiden Reaktionen, sondern auch mit Änderungen in der Löslichkeit des Farbstoffes und manchmal mit chemischen Reaktionen zu tun haben.

Wir haben uns damit begnügt, die erhaltenen Resultate anzuführen, so wie wir sie wahrgenommen haben. Wir sind folgendermaßen verfahren: Wir plazierten einen Tropfen der Lösung des Farbstoffes auf den Objektträger zwischen zwei Glasböckchen im Abstand von 1 cm, die mit Kanadabalsam auf den Gegenstandsträger geklebt waren. Ein Gläschen war auf den Böckchen so gelagert, daß der aufgebrachte Tropfen nicht zu sehr zerdrückt wurde

Digitized by Google

und das Einbringen eines Tröpfchens des Reaktivs vermittelst eines Glasstäbchens leicht möglich war. Wo nichts anderes angegeben ist, haben wir 5 $^0/_{00}$ Farbstofflösung verwendet und die normalen Reaktive in Einzehntelverdünnung.

Fuchsin + NaCl. Es bildet sich ein Haufen feiner Kristalle von $^1/_2$ cm Länge[1]) und $^1/_{10}$ mm Breite, sie liegen parallel zueinander und ändern nach der Bildung ihre Lage nicht mehr.

In einem andern Versuche, bei dem das Reaktiv nur nach und nach in die Farblösung eindringt, konstatiert man keine Zunahme der Zahl der Micellen, aber jede Micelle vergrößert sich auf Kosten der Lösung. Wenn die Micellen umfangreich genug sind, setzen sie sich ab, indem sie hexagonale Kristalle von 2 mm Länge und 1 mm Breite bilden.

Fuchsin + Na_2SO_4. Die Flüssigkeit teilt sich in drei Teile; im einen scheint das Fuchsin kein Na_2SO_4 aufgenommen zu haben, im andern dagegen ist das Na_2SO_4 in Überschuß, zwischen beiden Teilen ist eine Kontaktschicht, in der die Wirkung sich abspielt.

In der Kontaktschicht bilden sich kristallinische Micellen in großer Anzahl. Dieselben bleiben nach beendeter Bildung einander benachbart in paralleler Lage. In dem Teil, wo Na_2SO_4 vorherrscht, ist das Fuchsin in unbeweglichen und unregelmäßigen roten Ablagerungen angehäuft. Zwischen diesen Massen unterscheidet man hellere Micellenpartikelchen. In dem Teil, der am wenigsten Na_2SO_4 aufgenommen hat, bildet das Fuchsin nach einer halben Stunde einen Niederschlag von kleinen, sternförmigen, hexagonalen Kristallen.

Fuchsin + K_4FeCy_6. Auf der Kontaktlinie unterscheidet man eine Menge Micellen, die schnelle Bewegungen ausführen; in dem Teil, wo K_4FeCy_6 vorwiegt, setzt sich eine Art faseriger unbeweglicher Masse ab, die ein aufgehäuftes Netz bildet.

Fuchsin + $BaCl_2$. Die Micellen nehmen an Größe zu und bilden unregelmäßige Kristalle, schließlich ist das Ganze ein kristallinisches Gebilde. Man unterscheidet eine große Anzahl einzelner Kristalle (200 bis 400). Diese Kristalle sind mit faserigen Massen vermischt.

Diese Beobachtung ist nicht im Einklang mit den Gerinnungsregeln der Kolloide. Sie kann sich aus einer Verminderung der

[1]) Die Maßangaben sind nur approximativ, sie sind geschätzt nach der in dem Ultramikroskopfeld mit einer bestimmten Vergrößerung, ungefähr 500 D, gemachten Beobachtung.

Digitized by Google

Löslichkeit des Fuchsins erklären, welche von dem Vorhandensein eines Salzes mit gleichem Ion herrührt. Wir haben eine analoge Beobachtung bei Wollfärbungen mit Methylenblau gemacht bei Vorhandensein verschiedener Salze.

Fuchsin + HCl. Die Micellen scheinen nicht an Zahl zuzunehmen, aber die Bewegungen sind schneller.

Fuchsin + Na_2CO_3. Es bildet sich eine Anzahl von Micellen, die sich in einem Haufen ablagern.

Methylenblau.

+ NaCl. Keine Micellen zu unterscheiden. Es ist Neigung zur Bildung unregelmäßiger Kristalle vorhanden.

+ Na_2SO_4. Dieselbe Beobachtung wie bei NaCl.

+ K_4FeCy_6. Man unterscheidet einige wenige Micellen, die wenig beweglich sind und am Boden körnige Haufen bilden. In dem Teil, der am wenigsten Reaktiv aufgenommen hat, unterscheidet man strahlende Kristalle.

+ $BaCl_2$. Es bilden sich feine Kristalle von 1 mm Länge und $^1/_{10}$ mm Breite, die sich unregelmäßig in Kreisform ansammeln.

+ Na_2CO_3. Die Lösung wird weiß und setzt zahlreiche grünliche Körner ab.

Safranin.

+ Na_2SO_4. Nichts Besonderes zu sehen. Vielleicht Neigung zu Kristallbildung.

+ Na_2HPO_4. Bildung zahlreicher Micellen, die sich nur langsam in einem Punkte niederschlagen. Man bemerkt eine Bildung von Kristallen in der Form von $^1/_2$ cm langen Nadeln.

+ K_4FeCy_6. Auf der Kontaktlinie eine Anzahl Nadeln von 5 mm $\times$ $^1/_{10}$ mm.

+ $BaCl_2$. Die Flüssigkeit scheint trüber, doch leuchtender. Auf der Kontaktlinie klärt sich die Trübung und es setzen sich unbewegliche Körnchen und kleine Kristalle 1 mm $\times$ $^1/_2$ mm ab.

+ Na_2CO_3. Sehr kleine wenig sichtbare Micellen und Niederschlag.

Malachitgrün.

+ Na_2SO_4. Keine Änderung.

+ Na_2HPO_4. Kleine bewegliche Micellen.

+ K_4FeCy_6. Dichter Niederschlag, in dem man nichts unterscheidet.

+ $BaCl_2$. Kleine wenig bewegliche Micellen.

+ Na_2CO_3. Deutlich erkennbare Ablagerung; in den Punkten, wo weniger Reaktiv ist, unterscheidet man Micellen.

Digitized by Google

Nachtblau.

+ NaCl. Gräulicher Niederschlag, vereint, ohne Micellen.
+ Na_2SO_4. Man unterscheidet etwa 30 Micellen. In der Hauptsache sieht man aber eine einzige graue Ablagerung am Boden.
+ Na_2HPO_4. Grauer Niederschlag.
+ K_4FeCy_6. Grauer Niederschlag.
+ $BaCl_2$. Ziemlich zahlreiche Micellen, dort wo viel $BaCl_2$, ein grauer Niederschlag.
Na_2CO_3. Brauner Niederschlag, keine Micellen.

Kristallviolett.

+ NaCl. Massenhafte Micellen.
+ Na_2SO_4. Die Flüssigkeit scheint heller, man sieht nur schwache Ablagerung.
+ Na_2HPO_4. Massenhafte Micellen.
+ K_4FeCy_6. Trübe Masse.
+ $BaCl_2$. Die Flüssigkeit klärt sich, scheint noch trüb, keine Micellen.
+ HCl. Nichts.
+ Na_2CO_3. Flüssigkeit heller, doch noch getrübt.

Chrysoidin.

+ NaCl. Die Micellen mehren sich, leichte Trübung.
+ Na_2SO_4. Micellen zahlreicher, Flüssigkeit trüb.
+ Na_2HPO_4. Zahlreiche Micellen.
+ K_4FeCy_6. Eine Anzahl Micellen, die sich zu einem Netz vereinigen.
+ HCl. Es bildet sich ein Niederschlag.
+ Na_2CO_3. Es bildet sich ein Niederschlag.

Rhodamin. B.

+ NaCl. Die Flüssigkeit scheint trüber, die Zahl der Micellen nimmt nicht zu.
+ Na_2SO_4 und + Na_2HPO_4. Gleiche Beobachtung, die Zahl der Micellen nimmt nicht zu.
+ K_4FeCy_6. Sandiger Niederschlag, der das Aussehen eines maschigen Netzes annimmt.
+ Na_2CO_3. Die Flüssigkeit ist trüber.
+ $BaCl_2$. Die Flüssigkeit ist trüber.
+ HCl. Nichts.

Rhodamin. 6 G.

+ Na_2HPO_4. Gelbe Trübung ohne Zunahme der Micellen.
+ K_4FeCy_6 und + $BaCl_2$. Dieselben Beobachtungen.

Digitized by Google

Anisolin. 3 B.

+ Na_2HPO_4. Die Zahl der Micellen nimmt zu.
+ $BaCl_2$. Die Flüssigkeit ist trüber.
+ K_4FeCy_6. Eine große Anzahl von Micellen und Niederschlag.

Eosin. A.

+ HCl. Schlägt in der Kontaktschicht einige Micellen nieder.
+ Na_2HPO_4. Nichts.
+ $BaCl_2$. Flüssigkeit klarer, die Micellen sammeln sich und setzen sich ab.

Fluorescein.

+ $BaCl_2$, + Na_2HPO_4, + NaCl. Nichts.

Kristallponceau.

+ NaCl, + Na_2SO_4, + K_4FeCy_6. Keine besonderen Wirkungen.
+ $BaCl_2$. Bildet herrliche strahlende Kristalle in Form von Sternen mit vielfachen Strahlen von etwa 1 cm^2 Fläche.
+ $PtCl_6H_2$. Bildung von Micellen die sich in kleinen Haufen absetzen.

Alkaliblau.

+ NaCl. Bildung kleiner Kristalle.
+ Na_2SO_4. Bildung einiger Kristalle.
+ $BaCl_2$. Körniger Niederschlag.
+ Na_2CO_3. Bildet massenhafte Kristalle.
+ HCl. Niederschlag.
+ K_4FeCy_6. Man unterscheidet Micellen, die sich in Kristallhaufen absetzen.

Lichtgrün SF, bläulich.

+ NaCl. Die Micellen mehren sich und bilden einige Kristalle.
+ Na_4SO_4. Keine Micellen, starke Kristalle.
+ Na_2CO_3. Zahlreiche Micellen, die Kristalle nehmen gleichfalls zu.
+ K_4FeCy_6. Zunahme der Micellen, Kristalle und Ablagerung.
+ HCl. Die Kristalle mehren sich.
+ $BaCl_2$. Eine Menge Micellen schlagen sich als Kristalle von 5 mm $\times$ 1 mm nieder.

Helvetiablau.

+ NaCl. Vermehrt nicht die Zahl der Micellen, aber es bilden sich Kristalle.
+ Na_2HPO_4. Gleiche Beobachtung.
+ Na_2CO_3. „ „
+ $BaCl_2$. Eine Menge Micellen vereinigen sich und setzen sich in pulverigen Haufen ab.

Digitized by Google

Orange. II.

+ HCl. Nichts Besonderes.
+ NaCl, + Na_2HPO_4, + Na_2CO_3. Vermehren nicht die Micellen, aber bilden einige Kristalle.
+ $BaCl_2$. Bildung feiner nadelförmiger Kristalle von 3 mm × $^1/_{10}$ mm.

Roccellin.

+ NaCl, + Na_2SO_4, + HCl. Nichts Besonderes.
+ Na_2CO_3. Die Micellen nehmen zu und setzen sich in kristallinischen Haufen ab.
+ $BaCl_2$. Niederschläge in Haufen kleiner Körner. Wo am wenigsten $BaCl_2$ ist, unterscheidet man rote abgerundete Kristalle von $1^1/_2$ mm × 1 mm.

Chomazonrot.

+ NaCl. Vermehrt ein wenig die Micellen, dann bilden sich Kristalle, die sich in Haufen ablagern.
+ Na_2HPO_4. Die Micellen nehmen nicht an Zahl zu, es bilden sich Kristalle.
+ $BaCl_2$. Jede Micelle scheint an Größe zuzunehmen. Schwergeworden setzen sich die Micellen ab, indem sie getrennte Kristalle von 1 mm × 1 mm bilden.
+ Na_2CO_3. Niederschlag, in dem man nichts unterscheiden kann.
+ HCl. Bildet Kristallhaufen.

Oriolgelb.

+ HCl. Die Micellen nehmen an Zahl zu, es vollzieht sich eine Ablagerung.
+ $BaCl_2$. Die Micellen lagern sich in Haufen ab, in denen man eine Anzahl kleiner Kristalle unterscheidet.
+ NaCl. Körnige Ablagerung, einige Kristalle.
+ Na_2HPO_4. Die Micellen vermindern sich, aber es kommen einige starke Kristalle zum Vorschein.
+ Na_2CO_3. Die Micellen nehmen ab, Ablagerung.

Karbazolgelb.

+ NaCl, + Na_2CO_3. Nichts.
+ HCl. Es lagern sich Kristalle ab.
+ Na_2CO_3. Die Micellen mehren sich, aber sie sind kleiner.
+ $BaCl_2$. Die Micellen verwandeln sich in kleine Kristalle von 2 mm × 0,2 mm. Dieselben sind länglich und an den Enden spitz.

Digitized by Google

Kongorot.

+ HCl. Blauer Niederschlag, feine kaum sichtbare Ablagerung, Micellen kleiner und zahlreicher.

+ $BaCl_2$. Ablagerung in der Kontaktschicht, Kristalle von 1 mm $\times$ 1,5 mm.

+ NaCl. Nichts Besonderes.

+ Na_2HPO_4. Kleinere Micellen.

+ Na_2CO_3. Mehr Micellen.

Benzopurpurin.

+ HCl. Kristallinische Ablagerung in Haufen.

+ $BaCl_2$. Kristallinische Ablagerung.

+ NaCl. Vermehrte Ablagerung.

+ Na_2HPO_4. Nichts Besonderes.

+ Na_2CO_3. Kristalle.

Im Verlaufe dieser Beobachtungen haben wir einigemal die Ausdrücke „leichte Trübung" oder „helle Trübung" gebraucht; diese in der gewöhnlichen Sprache unklaren Ausdrücke erhalten bei ultramikroskopischen Untersuchungen sehr wohl einen Sinn. Die Farbstofflösung ist transparent, d. h. sie erscheint bei Beobachtung mit dem Ultramikroskop dunkel, da kein seitlicher Lichtstrahl aus der Sehachse heraustritt. Wenn durch Zusatz eines Elektrolyten das hervorgerufen wurde, was wir als „leuchtende Trübung" bezeichnen, so bildeten sich wahrscheinlich amikronische Micellen, die selbst unsichtbar, doch mehr Licht verbreiteten.

Der Leser wird zweifellos von der häufigen Kristallbildung, die unter dem Einfluß der Salze vor sich geht, überrascht sein.

Es ist selbstverständlich, daß wir keine kristallographischen Studien anstellen wollten, und dementsprechend „Kristall" genannt haben, was uns so vorkam. Deshalb bleibt die Tatsache bestehen, daß wir häufig die Bildung von Kristallen auf Kosten der Micellen feststellen konnten, und daß wir krystallinische Micellen gesehen haben.

Diese Tatsachen tragen für Farbstoffe in interessanter Weise zur Bestätigung der Ansichten P. P. von Weimarns[1]) über den Kristallzustand der festen Materie bei.

Der Inhalt dieser Untersuchungen kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Für die sauren Farbstoffe treffen im allgemeinen die Regeln der Kolloidgerinnung zu, um so mehr, als die Kationen, welche den

[1]) P. P. von Weimarn, zahlreiche Arbeiten Koll.-Zeitschr. **2, 3, 4, 5** (1908 und 1909.)

Digitized by Google

Niederschlag hervorrufen, weniger lösliche Salze zu bilden suchen. Was die Farbbasen angeht, so haben uns einige Versuche gezeigt, daß es zurzeit nicht möglich ist, eine einfache allgemein gültige Regel aufzustellen.

Unter der Einwirkung der Elektrolyten auf die Farbstoffe entstehen auch chemische Vorgänge, was die Beobachtungen stört. Auch kommen Fälle vor, wo die Elektrolyten die Löslichkeit der Farbstoffe vermindert.

Gegenseitige Einwirkung der basischen und sauren Farbstoffe aufeinander.

Das Studium dieser Einwirkung ist wichtig für die Vervollständigung unserer Kenntnis der Kolloideigenschaften der Farbstoffe und für die Erörterung der quantitativen Bestimmungsmethoden.

Zahlreiche Autoren haben auf die Eigenschaft der sauren Farbstoffe, sich mit den basischen Farbstoffen zu verbinden, aufmerksam gemacht, und in der Literatur findet man diese Produkte, hauptsächlich die der Pikrate häufig beschrieben. Eine sehr vollständige Studie ist von A. Seyewetz[1]), der diese Körper prüfte, veröffentlicht worden. Er zeigt, daß bei ihrer Bildung eine meßbare Wärmeentwicklung stattfindet und gibt die Zusammensetzung einer Anzahl dieser Produkte an.

Das Studium dieser Substanzen wurde später von L. Pelet und Garuti[2]) und dann von W. Vaubel und E. Bartlett[3]) aufgenommen.

Folgendes sind die Ergebnisse der Untersuchungen:

								Beobachter:
2	Molekül	Fuchsin	verbinden	sich	mit	1	Molekül Fluorescein	Seyewetz
2	„	„	„	„	„	1	„ Eosin	
2	„	„	„	„	„	1	„ Erythrosin	
1	„	„	„	„	„	1	„ Rosolsäure	
3	„	„	„	„	„	1	„ Chromviolett	
2	„	„	„	„	„	1	„ Kristallponceau	
3	„	„	„	„	„	1	„ Echt Rot	
2	„	„	„	„	„	1	„ Kongorot	
2	„	„	„	„	„	1	„ Sonnengelb	
1	„	„	„	„	„	1	„ Alkaliblau	
1	„	„	„	„	„	1	„ Primulin	

[1]) A. Seyewetz, Sur les combinaisons des matières colorantes acides avec les matières colorantes basiques. Thèse (Lyon 1900).

[2]) L. Pelet und V. Garuti, Bull. Soc. chim., p. 1094 (1904) und Bull. Soc. vaud. Sc. nat., p. 1 (1907).

[3]) W. Vaubel und E. Bartlett, Zeitschr. f. Farbenind., S. 21 (1906).

Digitized by Google

								Beobachter:
3 Moleküle	Safranin	verbinden sich mit	1	Molekül	Helvetiablau			
2 „	„	„ „	1	„	Naphtholgelb-S	}	Pelet u. Garuti	
2 „	Methylenblau	„ „	1	„	Kristallponceau			
2 „	„	„ „	1	„	Brillantponceau	}	Vaubel u. Bartlett	
1 „	„	„ „	1	„	Roccellin			
1 „	„	„ „	1	„	Orange			

W. Vaubel und E. Bartlett bemerken, daß in Fällen, wo der saure Farbstoff zwei oder mehr Gruppen SO_2OH enthält, zwei Moleküle Methylenblau sich fixieren, während nur ein Molekül sich fixiert, wenn der saure Farbstoff eine Sulfogruppe enthält.

Es scheint also, daß diese Zusammensetzungen das Ergebnis eines chemischen Vorganges sind, und daß die Produkte als Salze saurer und basischer Farbstoffe angesehen werden müssen. Wenn diese Salze sorgfältig gewaschen werden, hinterlassen sie keine Asche. Die Stickstoff- und eventuell Schwefelbestimmungen ergeben Resultate, die mit der Theorie in Einklang sind.

So ergibt die aus zwei Molekülen Methylenblau und einem Molekül Kristallponceau gebildete Zusammensetzung:

$$C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_5-(SO_2OC_{16}H_{18}N_3S)_2$$

	Gefunden	Berechnet
S%	12,50	12,28
N%	11,23	10,90

Wenn man diese Produkte mit destilliertem Wasser behandelt, lösen sie sich langsam in Wasser auf, aber ihre Zusammensetzung ändert sich nicht.

Die Löslichkeit[1]) dieser Substanzen in Wasser ist sehr gering; sie ist verschieden von derjenigen der Körper, aus denen sie gebildet sind, seien es nun Salze, Säuren oder Basen.

Wir fanden:

Derivate des Kristallponceaus und Methylenblaus	0,201 g a. d. L.	bei 100°
	0,045 g „ „ „	„ 15°
Derivate des Eosins und Methylenblaus	0,158 g „ „ „	„ 15°
Derivate des Naphtholgelbs S und Methylenblaus	0,042 g „ „ „	„ 15°

Aus der Gesamtheit dieser Tatsachen ist zu schließen, daß die sauren Farbstoffe sich mit den basischen verbinden, indem sie

[1]) L. Pelet-Jolivet, Compt. rend. **145**, 1182 (1907) und Koll.-Zeitschr. **2**, 216 (1908).

Digitized by Google

Salze bilden, die übrigens wenig beständig und leicht spaltbar sind. In wässeriger Lösung ergab sich aus der Reaktion

$$A - Na + B - Cl = NaCl + A - B,$$

wo A und B respektive die Farbsäuren und Basen bezeichnen. Die Bildung des Natriumchlorids vermindert noch die Löslichkeit der an sich schon im Augenblick der Bildung wenig löslichen Zusammensetzung.

Erst später haben O. Teague und B. H. Buxton[1]) ihre bedeutende Arbeit über die Agglutination in physikalischer Hinsicht veröffentlicht, in der sie die Farbstoffe den Kolloidlösungen gleichstellen. Sie haben die gegenseitige Fällung der sauren und basischen Farbstoffe studiert und sind zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. Fall zweier Farbstoffe von ausgesprochen kolloider Natur, von denen der eine sauer, der andere basisch ist.

Wenn ein hochkolloider Farbstoff durch einen andern hochkolloiden Farbstoff ausgeflockt wird, ist die Zone der optimalen Ausflockungskonzentration sehr eng. Der geringste Überschuß eines der Farbstoffe vermag den Niederschlag aufzulösen. Untersuchte, dieser Regel entsprechende Beispiele sind: Kongorot — und Nachtblau +; Alkaliblau — und Nachtblau +; Kongorot — und Nilblau +; Anilinblau — und Nilblau +.

2. Fall zweier Farbstoffe, von denen der eine sehr, der andere wenig kolloid ist.

Wenn ein hochkolloider Farbstoff durch einen wenig kolloiden gefällt wird, vermag der geringste Überschuß des ersteren den Niederschlag aufzulösen, andererseits ist eine viel größere Menge der weniger kolloiden Farbstoffe erforderlich, um die Auflösungen zu bewirken.

Untersuchte Beispiele, welche dieser Regel folgen, sind: Kongorot — und Methylenblau +; Nachtblau + und Eosin —; Alkaliblau — und Neutralrot +; Azoblau — und Neutralrot +; Nilblau + und Eosin —; Nilblau + und Alizarinrot —.

3. Fall zweier schwach kolloiden Farbstoffe.

Wenn ein schwach kolloider Farbstoff durch einen schwach kolloiden Farbstoff ausgeflockt wird, ist die Fällung unvollständig und es bedarf eines großen Überschusses eines der Farbstoffe, um den Niederschlag völlig zu lösen.

Untersuchte Beispiele: Eosin — und Methylenblau +; Alizarinrot — und Methylenblau +; Eosin — und Bismarckbraun +; Alizarinrot — und Chrysoidin +.

[1]) Loc. cit.

Digitized by Google

Es haben sich keine Ausnahmen zu diesen Regeln gefunden.

Die Schlüsse von O. Teague und B. H. Buxton sind außerordentlich interessant, sie zeigen die starke Lösekraft hochkolloider Farbstoffe. Immerhin kann diese Regel nicht absolut gültig sein und weitere Studien sind nötig, um zu untersuchen, ob nicht von einer Gruppe zur andern Unterschiede vorkommen, und ob nicht die Eigenlöslichkeit der Farbstoffe oder ihrer Verbindungen eine bedeutende Rolle spielt.

Wir haben noch einige Beobachtungen gemacht, die den kolloiden Charakter dieser Produkte betreffen. Wenn man Kristallponceau durch Methylenblau fällt, so bildet sich durch sukzessiven Zusatz ein pulveriger Niederschlag. Wenn man dagegen den einen Farbstoff rasch in den anderen bringt, unter passend gewählten Bedingungen und so, daß kein Niederschlag eintritt, so geht die klare Flüssigkeit bald in eine vollständig gallertartige Masse über[1]).

Die Verhältnisse, bei denen man am leichtesten diese Gele durch Zusatz von Farbstoffen erhält, bewegen sich in folgenden Grenzen: 10 ccm Kristallponceau mit Zusatz von 6 bis 8 ccm oder 14 bis 16 ccm Methylenblau und umgekehrt.

20 ccm Methylenblau mit Zusatz von 7 bis 15 oder 24 ccm Kristallponceau.

Die Kristallponceaulösungen waren mit 1,004 g a. d. L. 2 $^0/_{00}$ n und die von Methylenblau mit 1,278 g a. d. L. oder 4 $^0/_{00}$ normal.

Das Gel bildet sich nach einer Stunde und mit doppelt so stark konzentrierten Lösungen schneller. Es bildet sich am besten, wenn man den Farbstoff in kleinerer Quantität dem anderen zusetzt, was hauptsächlich bei Zusatz von Methylenblau zu Kristallponceau gilt.

Soweit die tatsächlichen, den Zustand der Farbstoffe in Lösung betreffenden Beobachtungen. Wir müssen dieselben nun noch zusammenfassen:

1. Die Farbstoffe in Lösung sind Elektrolyten; ihre Leitfähigkeiten sind von derselben Größenordnung wie die anderer Elektrolyten.

2. Die Farbstoffe in Lösung unterliegen in den beobachteten Fällen nicht der Hydrolyse.

3. Bei genügenden Verdünnungen werden die Farbstofflösungen vollständig dissoziiert. Durch diese Dissoziierung bilden sich zwei Ionen. Diese Ionen sind disparat, d. h. von ungleichen Ab-

[1]) N. Andersen, Dissertation (Lausanne 1909).

Digitized by Google

messungen: das eine, das anorganische Ion K, Na, Cl, H ist stets sehr klein; das andere, das organische Ion ist im Vergleich zum anorganischen stets sehr groß. In der Tat liegt das Molekulargewicht der Farbstoffe zwischen 300 und 700.

4. Man weiß, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist größer. Diese Eigenschaften können die Unterschiede erklären, die man bei warmer und kalter Adsorption feststellt.

5. Eine große Zahl von Farbstofflösungen sind zu gleicher Zeit im Elektrolyt- und Kolloidzustand. Es findet also ein Übergang von den echten zu den Pseudolösungen statt; es gibt für die Farbstoffe wenigstens keine grundlegenden Unterschiede zwischen den eigentlichen Lösungen und den Kolloidlösungen.

6. Die Beigabe von passenden Elektrolyten zu den Farbstofflösungen hat bei entsprechend gewählten Verdünnungen folgende Wirkungen:

a) bei verdünnter Lösung geht der Farbstoff unter der Wirkung der Ionen mit entgegengesetztem Zeichen in den Kolloidzustand über oder der Kolloidzustand wird verstärkt;

b) bei konzentrierter Lösung beobachtet man eine Fällung.

7. In einigen Fällen kann die Fällung des Farbstoffs einer Verminderung der Löslichkeit zugeschrieben werden, die auf das Vorhandensein eines Elektrolyten mit gleichem Ion zurückzuführen ist.

8. Man beobachtet unter gewissen Bedingungen den Übergang von kolloiden Micellen in kristallinische Micellen und Kristalle, eine Beobachtung, die mit den Ergebnissen und Ansichten P. P. v. Weimarns über den Zustand der Materie zu vergleichen ist.

Quantitative Bestimmung der Farbstoffe.

Bei theoretischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Farbstoffe ist es unerläßlich, die Farbstoffmengen bestimmen zu können, die in Lösung bleiben, weshalb wir hier das Kapitel über die quantitative Bestimmung der Farbstoffe einfügen.

In der Industrie benutzt man ein sehr einfaches Bestimmungsverfahren, das darin besteht, einen bestimmten Strang zu färben und ihn dann mit typischen Mustern zu vergleichen unter der Voraussetzung, daß die Färbung stets unter gleichen Bedingungen ausgeführt wird.

Dieses Verfahren kann man in Untersuchungen über die Färbung nicht verwenden; dasselbe gilt für alle ähnlichen Verfahren,

Digitized by Google

welche die auf der Faser fixierte Farbstoffmenge bestimmen sollen. Ihre Annäherung ist zu ungenau. Man ist also gezwungen, den in der Lösung verbleibenden Farbstoff zu berechnen und erhält dann durch Subtraktion die Menge fixierten Farbstoffes.

Das älteste quantitative Bestimmungsverfahren ist das mit dem Kolorimeter. Es besteht, wie allgemein bekannt, darin, eine gegebene Farblösung mit einer typischen Lösung von bekanntem Gehalt zu vergleichen. Dieses Verfahren ist von einer Reihe von Gelehrten benutzt worden. E. Knecht[1]), W. Suida[2]), A. Binz und G. Schröter[3]) finden, daß das Kolorimeter schlechte Resultate ergibt; G. v. Georgievicz[4]) und W. Biltz[5]) finden im Gegenteil, daß man sich seiner bedienen kann[6]). Ein vervollkommneterer Apparat ist das Spektrophotometer von Vierordt, das H. Freundlich und G. Losev[7]) bei ihren Untersuchungen benutzt haben.

Wir sind überzeugt, daß diese optischen Instrumente vorzügliche Dienste leisten können, wenn es sich darum handelt, den Gehalt frischer Farbstofflösungen zu bestimmen, aber sie müssen mit großer Vorsicht benutzt werden bei der Bestimmung von Farbstoffen, welche in den Färbungsrückständen enthalten sind, und das aus folgenden Gründen:

a) Bei Wollfärbung löst sich immer eine kleine Menge dieses Stoffes auf und ändert die Natur und die Nuance des Bades.
b) Im Fall der basischen Farbstoffe bleibt die Säure im Bad, während die Farbbase sich fixiert, so daß die übrigbleibende Säure die Nuance des rückständigen Farbstoffes ändern kann.
c) Wir haben oft bemerkt, daß in der Regel bei den sauren Farbstoffen in konzentrierter Lösung und besonders auch bei den direkten Farbstoffen die Flüssigkeit nach der Färbung trüber ist. Es scheint, daß das Textil eine fällende Wirkung auf die Farbstofflösung ausübt.

Unter solchen Umständen geben die Messungen mit dem Kolorimeter nur sehr ungenaue Resultate. Wir haben auch bei unseren Versuchen das Kolorimeter benutzt, aber seine Verwendung muß

[1]) E. Knecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 166 (1903); **37**, 1549, 3479 (1904).
[2]) W. Suida, Wiener Monatshefte **25**, 1107 (1904).
[3]) A. Binz und G. Schröter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3008 (1903).
[4]) G. v. Georgievicz, Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem. **2**, 216 (1903).
[5]) W. Biltz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2965 (1905).
[6]) W. Bratkowski, Zeitschr. f. Farbenind. **7**, 159 (1908).
[7]) H. Freundlich und G. Losev, loc. cit.

Digitized by Google

eine beschränkte sein, und jedesmal, wenn man den Farbstoff volumetrisch bestimmen kann, so empfiehlt es sich, die letztere Methode anzuwenden, deren Ergebnisse einwandfreier sind.

Volumetrische Bestimmungsmethode mit Titanchlorid. E. Knecht[1]) entdeckte 1902 die Eigenschaft des Titanchlorids $TiCl_3$, eine große Anzahl von Farbstoffen in Leukoderivate zu verwandeln. Diese Reaktion beruht auf der durch die Gleichung

$$TiCl_3 + HCl = TiCl_4 + H$$

ausgedrückten Reduktion. Man verfährt in folgender Weise: Der Farblösung wird Titanchlorid im Verein mit überschüssiger Salzsäure zugesetzt, worauf sich der Farbstoff bei Luftleere in einer Kohlendioxydatmosphäre reduziert. Die Reduktion geht heiß vor sich, und je nach Umständen kann man ein wenig Weinsteinsäure zusetzen. Nachdem die Reduktion beendet ist, bestimmt man den Überschuß an $TiCl_3$ durch eine Lösung Eisenalaun in einem CO_2-Strom, indem man sich des Kaliumsulfocyanids als Indikator bedient.

Diese Methode hat ihrem Erfinder ausgezeichnete Resultate ergeben, insofern er vermittels des besagten Verfahrens die quantitative Bestimmung des Indigos, des Fuchsins, des Kristallvioletts, des Malachitgrüns, des Safranins, des Indoins, des Rhodamins und einer Reihe von Azo-Farbstoffen für Wolle (Kristallponceau usw.) und Baumwolle (Benzopurpurin usw.) hat vornehmen können.

Wir haben die Knechtsche Methode benutzt; sie ist, was die Arbeitsweise angeht, etwas delikat, doch hat sie uns gute Resultate geliefert. Es scheint uns sicher, daß sie mit Erfolg bei der Analyse der Baumwollfarbstoffe anwendbar ist, wo die anderen vorgeschlagenen Methoden resultatlos sind.

Bestimmung durch jodiertes Kaliumjodid KJ_3. Pelet und Garuti[2]) haben vorgeschlagen, die Bestimmung basischer Farbstoffe durch KJ_3 vorzunehmen. Die Farbbase bildet BJJ_2 als schweren Niederschlag, und man erkennt den Überschuß an Jod durch die üblichen Verfahren. Die späteren Forschungen von Pelet und Gilliéron[3]) und Pelet und Siegrist[4]) haben gezeigt, daß dieses Verfahren nicht mit Sicherheit angewendet werden kann, denn die Adsorption des Jods bleibt nicht bei der Zusammen-

[1]) E. Knecht, Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 169 (1903), 111 und 292 (1905).

[2]) L. Pelet und V. Garuti, Bull. Soc. vaud. Sc. nat., p. 30 (1907).

[3]) L. Pelet und E. Gilliéron, Bull. Soc. vaud. Sc. nat., p. 229 (1907).

[4]) L. Pelet und H. Siegrist, Bull. Soc. chim. Paris, p. 626 (1909).

Digitized by Google

setzung BJJ_2 stehen; wiewohl die Fixierung sich langsamer vollzieht, fährt sie doch fort, was zu Fehlern führt. Dieses Bestimmungsverfahren ist also zu verwerfen.

Volumetrische Bestimmung durch gegenseitige Fällung der Farbstoffe. Dieses Verfahren wurde von E. Knecht[1]) und Rawson[2]) zur Gehaltsbestimmung von Nachtblau vermittels Pikrinsäure und Naphtholgelb S verwendet. Es wurde dann von Pelet und Garuti[3]) verallgemeinert. Die Letzteren nutzten die Eigenschaft zahlreicher sauren Farbstoffe, wenig lösliche oder unlösliche Niederschläge mit basischen Farbstoffen zu bilden, aus.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die Natur der Niederschläge, welche die basischen und sauren Farbstoffe bilden. Die Zahl 1 zeigt die Bildung eines unlöslichen Niederschlags an, 2 einen verhältnismäßig löslichen Niederschlag, 3 wenig oder gar keinen Niederschlag.

Der Buchstabe in der ersten Kolonne bezeichnet die Herkunft des Farbstoffes.

B = Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein,
DH = Durand und Huguenin, Basel,
SI = Basler Ges. für chem. Industrie,
G = Geigy & Co., Basel,
H = Hoechster Farbwerke,
S = Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel.

Die Zahl der zweiten Kolonne gibt die Nummer des Farbstoffes in den Tafeln von Schultz und Julius an. (Siehe Tabelle S. 50.)

Indem man den durch diese Tabelle gelieferten Angaben Rechnung trägt, kann man unter den sauren und basischen Farbstoffen, welche einen unlöslichen Niederschlag geben, diejenigen aussuchen, die für die quantitative Bestimmung geeignet sind. Zu dem Zweck müssen die beiden Farbstoffe verschiedene Nuancen haben, damit man den Farbstoff, der im Überschuß in der Lösung vorhanden ist, deutlich unterscheiden kann. Diese Untersuchung wird durch Auftragen auf ein Blatt Filtrierpapier ausgeführt. Der Niederschlag setzt sich an der tuschierten Stelle ab; die Flüssigkeit dringt in das Papier ein, indem sie einen Flecken bildet. Die innere Partie des Flecks hat die Farbe des basischen Farbstoffes, sie ist von

[1]) E. Knecht, Chem. Zeitg. **12**, 857 (1888).

[2]) C. Rawson, Journ. Soc. Dyers and Colourists, p. 82 (1888). Siehe auch K. Utescher, Dissertation (Göttingen 1905).

[3]) L. Pelet und V. Garuti, Bull. Soc. vaud. Sc. nat., p. 1 (1907)

Digitized by Google

Tabelle I.

Herkunft	Nr.	Bezeichnung	Methylenblau	Fuchsin	Chrysoidin	Malachitgrün	Vesuvin	Safranin	Auramin	Rhodamin
B	1	Nitrosaminrot	3	2	2	3	2	3	—	3
DH	4	Jaune d'or	1	1	1	3	1	3	1	3
B	6	Naphtholgelb S	1	1	1	3	2	2	2	3
B	7	Tartrazin	3	3	2	3	2	3	2	3
G	10	Sonnengelb	1	1	2	3	3	1	1	3
B	24	Orange G	3	1	1	3	1	3	2	3
B	50	Palatinscharlach	2	2	1	3	1	2	3	1
B	52	Ponceau G	2	1	1	3	1	1	2	3
B	53	Ponceau 4 R	2	3	2	2	2	—	1	3
B	62	Kristallponceau	1	1	1	2	1	1	2	3
DH	74	Xylidinponceau	2	2	2	3	2	3	3	3
B	77	Echtgelb	1	1	1	3	2	3	2	1
—	78	Methylorange	3	2	3	2	2	2	2	3
—	79	Orange IV	3	2	1	2	1	2	2	3
G	—	Chromazonrot	1	2	1	3	1	3	1	3
DH	80	Citronin 3 V	1	1	2	1	1	1	1	2
H	96	Amarant	1	2	1	3	1	1	2	3
H	98	Ponceau 6 R	3	2	1	3	1	2	3	3
DH	99	Roxamin	1	1	1	1	1	1	2	3
DH	102	Roccellin	1	1	1	3	1	1	1	3
DH	106	Ponceau acide	1	1	1	1	1	1	1	1
B	107	Beizengelb	3	3	1	3	1	2	2	3
G	113	Oriolgelb	1	1	1	2	1	1	1	2
H	125	Ponceau 5 R	1	1	1	3	1	1	1	3
—	178	Kongorot	1	3	3	2	2	1	1	3
B	188	Oxaminviolett	1	1	1	1	1	1	1	1
B	200	Carbazolgelb	1	1	2	2	1	2	1	1
B	219	Oxaminblau	1	1	1	2	2	2	2	2
B	253	Pyraminorange	1	1	1	1	1	1	1	1
B	272	Alizaringelb	1	1	1	3	3	1	3	3
—	285	Brillantgrün	3	2	3	3	3	2	3	3
B	289	Säuregrün	3	1	1	3	2	2	3	1
S	291	Säureblau R	2	3	1	1	1	1	1	1
H	310	Säurefuchsin	3	3	3	3	3	3	3	3
SI	312	Säureviolett 5 B	1	1	1	3	1	1	1	3
SI	313	Säureviolett 4 RS	1	1	1	1	1	1	1	3
G	317	Säureviolett 6 BN	3	2	1	1	1	1	1	1
B	321	Alkaliblau 6 B	2	1	1	1	1	1	1	1
DH	325	Chinablau	1	2	1	1	2	1	1	1
—	331	Corallin	3	3	3	2	3	3	3	3
G	333	Chromviolett	3	2	3	3	2	3	3	3
—	337	Viktoriablau 4 R	3	3	3	3	3	3	3	3
B	338	Wollgrün	1	2	1	1	1	1	2	1
B	475	Echtblau R	1	1	1	1	1	1	1	1
G	484	Mimosagelb	1	1	1	1	1	1	1	2

Digitized by Google

einem Hofe in der Farbe des sauren Farbstoffes umgeben. Mit ein wenig Übung findet man für passend gewählte Farbstoffe leicht den neutralen Punkt, d. h. den Punkt, wo die Reaktion

$$\overbrace{B-Cl}^{\text{Basischer Farbstoff}} + \overbrace{S-Na}^{\text{Saurer Farbstoff}} = NaCl + B-S.$$

Diese Methode wurde von Pelet und Garuti zur quantitativen Bestimmung folgender Lösungen experimentell verwendet:

Methylenblau	und	Kristallponceau,
„	„	Karmin (als Na-Salz),
„	„	Baumwollbraun (B. A. S. F.),
„	„	Pyraminorange (B. A. S. F.),
Safranin	„	Helvetiablau (Geigy),
„	„	Naphtholgelb S,
„	„	Säureviolett 6 BN,
Fuchsin	„	Helvetiablau,
„	„	Alkaliblau,
„	„	Lichtgrün SF, bläulich,
Auramin	„	Kongorot,
„	„	Säureviolett 5 B,
„	„	Oxaminrot (B. A. S. F.),
„	„	Alkaliblau,
„	„	Violettschwarz (B. A. S. F.),
Chrysoidin	„	Helvetiablau,
Vesuvin	„	Roccellin,
„	„	Chromazonrot,
„	„	Echtblau R, wasserlöslich.

Diese Methode ist sehr geeignet für die Bestimmung des Methylenblaus durch Kristallponceau und umgekehrt; sie hat uns stets ausgezeichnete Resultate ergeben und alle quantitativen Bestimmungen, die wir im Laufe unserer Untersuchungen zu machen hatten, wurden so ausgeführt und dann mit dem Kolorimeter kontrolliert.

Dennoch ist diese volumetrische Bestimmung nicht für alle Fälle am Platz. So ergeben Fuchsin und Lichtgrün eine Substanz, deren Löslichkeit zu groß ist, was die quantitative Bestimmung schwierig macht.

Bei der Verwendung von gelben Farbstoffen (Pikrinsäure, Naphtholgelb S) zur Feststellung des Gehalts von Nachtblau, Methylenblau oder Safranin z. B. läuft stets ein kleiner Fehler mit unter,

Digitized by Google

weil der gelbe Farbstoff in leichtem Überschuß nur sehr schwer durch Auftragen auf Filtrierpapier zu unterscheiden ist. Auch bei der Bestimmung von Baumwollfarbstoffen konnte das Verfahren nicht angewendet werden. Das Benzopurpurin z. B. läßt sich leicht durch Biebricher Scharlach in frisch hergestellter Lösung bestimmen; aber nachdem die Lösung des Benzopurpurins in einem Färbebad Verwendung gefunden hat, ist sie trüber, ihr Kolloidcharakter ist verstärkt, und in diesem Falle ergibt die Bestimmung kein Resultat.

Da wir bei unseren Untersuchungen häufig Elektrolytfarbstoffe zugesetzt haben, ergab sich die unbedingte Notwendigkeit, festzustellen, ob der Zusatz von Elektrolyten einen Einfluß auf die quantitative Bestimmung habe. Zu dem Zweck nahmen wir 10 ccm Methylenblau- oder Kristallponceaulösung und setzten ihnen die Farbstoffmengen zu, welche in den folgenden Tabellen[1]) angegeben sind. Darauf bestimmten wir das Methylenblau mit dem Kristallponceau und das Kristallponceau mit dem Methylenblau.

Wir fanden:

Kristallponceau

Zusatz von Elektrolyten ccm	$AlCl_3$ auf je 10 ccm	$CaCl_2$ Kristallponceau	$CoCl_2$ wendet man ccm Methylenblau an:	NaCl	H_2SO_4
0	11,4	11,4	11,5	10	10
0,1 $\frac{n}{100}$	11,4	11,4	11,5	—	—
0,2	11,2	11,4	11,5	—	—
0,4	11,2	11,5	11,5	—	—
0,8	10,8	11,4	11,5	—	—
1,0 $\frac{n}{100}$	10,3	11,4	11,5	—	—
2	**8,0**	11,3	11,5	—	10,3
4	7,5	11,3	11,5	—	10,3
10	6,1	11,1	11,4	—	9,9
0,2 n	—	**10,8**	11,1	10	9,8
0,5	—	—	**10,9**	10	9,5
0,8	—	—	—	10,4	9,5
1	—	—	—	10,3	9,5
1,5	—	—	—	10,8	8,8
2	—	—	—	10,0	8,5
2,5	—	—	—	10,4	8,2
3 n	—	—	—	10,4	7,8

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen von H. Siegrist.

Digitized by Google

Methylenblau

Zusatz von Elektrolyten ccm	NaOH	$BaCl_2$	NaCl
	auf je 10 ccm Methylenblau wendet man ccm Kristallponceau an:		
0	8,8	8,7	10
0,1 $\frac{n}{100}$	—	8,7	—
0,2	—	8,7	—
0,4	8,8	8,7	—
0,8	8,8	—	—
1,0 $\frac{n}{100}$	8,9	8,8	—
2	8,7	8,7	—
4	8,7	8,7	—
0,2 n	8,3	8,8	10
0,5	—	9,0	9,8
0,8	7,4	9,3	9,6
1	—	9,4	9,7
1,5	—	—	9,8
2	6,8	9,3	9,5
2,5	—	—	9,4
3	—	—	**8,5**
4	6	**8,5**	—

Wie diese Ergebnisse zeigen, ist die Bestimmung des Gehaltes selbst bei Vorhandensein von Elektrolytmengen richtig, welche im Mittel 0,2 ccm n auf 10 ccm Farblösung erreichten, d. h. noch bei 20 ccm normalem Elektrolyt auf das Liter. Es ist übrigens ein Unterschied zwischen den einzelnen Elektrolyten festzustellen. Die Gehaltbestimmungsfehler werden sehr beträchtlich, wenn der Elektrolyt den Farbstoff zu fällen beginnt. In den Tabellen haben wir die Fälle, wo eine Fällung eintrat, durch Fettdruck des betreffenden Wertes hervorgehoben.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Zusatz kleiner Elektrolytmengen die quantitative Bestimmung nicht beeinträchtigt, und wir haben uns bei unseren Versuchen innerhalb der entsprechenden Grenzen gehalten.

Bei den Farbstoffen, deren Bestimmung uns gute Resultate ergab, haben wir dieselben durch die Bestimmungsmethode von Paul Dutoit kontrolliert, welche darin besteht, die als Indikator des Endes der Reaktion verwendete Tüpfelprobe durch die Änderung

Digitized by Google

des elektrischen Widerstandes zu ersetzen. Das Prinzip dieses Verfahrens ist bekannt. Es beruht auf der Tatsache, daß bei Zusatz eines sauren Farbstoffes zu einem basischen die Zahl der freien Ionen abnimmt bis zu dem Augenblick, wo die Lösung genau neutralisiert ist. Von da an nimmt die Leitfähigkeit wegen des Vorhandenseins der Ionen des überschüssigen Farbstoffes zu. Durch Anwendung dieser Methode haben wir, indem wir die Leitfähigkeit nach jedem Zusatz von reaktivem Farbstoff bestimmten, ähnliche Resultate erhalten wie durch die Tüpfelprobe. Die Einbeugungspunkte der Leitfähigkeitskurve waren deutlich, was beweist, daß in den untersuchten Fällen die Niederschläge kein oder nur ein sehr schwaches Adsorptionsvermögen hatten.

Digitized by Google

Zweites Kapitel.

Die Adsorption.

In diesem Kapitel studieren wir das Verhalten von Textilfasern einer Farbstofflösung gegenüber. Eine Betrachtungsweise, die sich nur darauf erstrecken würde, wäre jedoch zu beschränkt, und es ist unter dieser Überschrift auch das Verhalten der Fasern gegenüber Lösungen anderer Elektrolyten zu prüfen, wie Säuren, Basen, Alkali- oder Metallsalzen in Lösung und schließlich auch Kolloidlösungen gegenüber. Ein Vergleich der Fasern mit anderen Körpern, die auch Adsorptionseigenschaften haben, wird gleichfalls sehr lehrreiche Aufschlüsse geben.

Wir definieren vorläufig als Adsorption die Eigenschaft eines festen, in eine Lösung getauchten Körpers, einen Teil der aufgelösten Substanz zurückzuhalten. Diese Definition ist unvollständig, sie wird aber im Verlauf unserer Ausführungen präzisiert werden.

Das Studium der Adsorption in theoretischer Hinsicht verdanken wir W. Gibbs, W. Ostwald, S. Lagergreen, J. M. van Bemmelen und H. Freundlich. In einer neueren Arbeit hat Freundlich[1]) in beachtenswerter Weise unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete zusammengefaßt, und der Leser wird mit Interesse seinen allgemeinen Ausführungen über die Erscheinung der Adsorption, sowie seiner umfassenden theoretischen Darlegung folgen, worauf wir uns hier nicht näher einlassen können.

Wir wollen jedoch aus den Untersuchungen van Bemmelens[2]) die Tatsache herausgreifen, daß Kieselsäureanhydrid SiO_2 und gewisse Metalloxyde Fe_2O_3, Al_2O_3 mit dem Wasser keine bestimmten Verbindungen, sondern Hydrate von der Form $SiO_2 \times H_2O$, Fe_2O_3 xH_2O bilden.

---

[1]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 385 (1906) und Kapillarchemie (Akad. Verlag 1909). Siehe auch Freundlich, Über den Begriff der Adsorption. Koll.-Zeitschr. **8**, 212 (1908) und Robertson, Kritische Bemerkungen zur Theorie der Adsorption. Koll.-Zeitschr. **3**, 49 (1908).

[2]) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 328 (1900).

Digitized by Google

In der Färbe-Literatur finden wir eine Menge Beobachtungen verzeichnet, welche die Adsorption betreffen. So bestimmt z. B. Verdeil[1]) die Menge Asche, welche in der Wolle und der Seide nach dem Beizen mit Aluminium- und Eisensalzen vorhanden ist.

		Asche in Proz.
Wolle	mit Alaun gebeizt	0,75
„	„ Aluminiumsulfat	0,86
„	„ Alaun und Tartrat	1,12
„	„ Eisenazetat	0,75
„	„ Zinnchlorür	1,25
Seide	„ Aluminiumazetat	0,50
„	„ Eisenazetat	1,00
„	„ Alaun	0,40

Aber solche Beobachtungen, deren Zahl man übrigens beliebig vermehren könnte, sind kaum geeignet, uns einen Aufschluß über die charakteristischen Vorgänge bei der Adsorption zu geben, denn es ist unerläßlich, daß die Bestimmungen für verschiedene Konzentrationen jeder Lösung durchgeführt werden.

Stepanor[2]) studiert die Beziehungen der Wolle zu Ätzkali- und Schwefelsäurelösungen. Er findet, daß die Menge Base oder Säure, die durch die Wolle zurückgehalten wird, sich mit der Konzentration ändert, und daß bei größeren Verdünnungen verhältnismäßig mehr Säure oder Base dem Bad entzogen wird.

Die das Färben betreffenden Adsorptionsstudien sind von G. v. Georgievicz[3]), J. Walker und J. Appleyard[4]), G. N. Schmidt[5]), P. D. Zacharias[6]), W. Biltz[7]), H. Freundlich und G. Losev[8]), J. W. Mac Bain[9]), O. C. Davis[10]) und dem Verfasser im Verein mit seinen Mitarbeitern[11]) vorgenommen worden.

[1]) Verdeil, Compt. rend. **47**, 961 (Paris 1858).

[2]) R. A. Stepanor, Rev. gén. mat. col., p. 246 (1900).

[3]) G. v. Georgievicz, Wiener Monatshefte der Chemie **15**, 705 (1894) und **16**, 345 (1895).

[4]) J. Walker und J. Appleyard, Journ. Chem. Soc. **69**, 1334 (1896).

[5]) G. N. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 56 (1894).

[6]) P. D. Zacharias, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 468 (1902).

[7]) W. Biltz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1766 (1904) und **38**, 2963 (1905).

[8]) H. Freundlich und G. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. **69**, 284 (1907).

[9]) J. W. Mac Bain, Journ. Chem. Soc. **91** (6), 1683 (1907).

[10]) O. C. Davis, Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907).

[11]) L. Pelet-Jolivet und L. Grand, Koll.-Zeitschr. **2**, 41 (1907) und Archives Sc. physiq. Genève, p. 430 (1908).

Digitized by Google

Wir wollen nun zunächst untersuchen, welches die Körper sind, die Adsorptionseigenschaften haben. In erster Linie finden wir die natürlichen und künstlichen Textilfasern; die reine Zellulose, welche durch ein schwaches Adsorptionsvermögen charakterisiert ist, und die Tierfasern, welche stärkere Adsorptionsfähigkeit besitzen.

Stärke[1]) fixiert die basischen Farbstoffe leicht; auch die unlöslichen albuminoiden Stoffe können wir als Adsorbenten betrachten.

Unter den anorganischen unlöslichen Substanzen finden wir vor allem als Adsorbenten die verschiedenen Arten von Entfärbungskohle, welche wie die Wolle, die Seide und die Abuminoide als amphophil, d. h. als fähig betrachtet werden müssen, saure und basische Farbstoffe zu fixieren, während Kieselsäure in Form von reiner gefällter Kieselsäure oder Kieselgur und ihre zahlreichen Derivate, Ton, Bimsstein usw. ausschließlich basophil sind (Suida, Pelet und Grand).

Wir geben in den nachstehenden Tabellen die von verschiedenen Substanzen adsorbierten Farbstoffmengen:

Tabelle II.

	Wassergehalt %	Angewandte Substanz g	Volum-Methylenblaulösung 1‰ ccm	Methylenblau adsorbiert mmg
Kieselsäure, rein gefällt $SiO_2 \times H_2O$	15,13	2	100	90,9
Kieselsäure, rein geglüht . . .	—	2	100	99,7
Quarz, natürlich, pulverisiert und gewaschen	—	2	100	28,2
Kieselgur, gewaschen	10,95	2	100	31,1
Kaolin, weiß, wasserhaltig . . .	14,12	2	100	25,7
„ „ geglüht	—	2	100	16,1
Bimsstein, pulverisiert und gewaschen	4,09	5	100	15,9
Porzellan, pulverisiert und gewaschen	0,19	5	100	9,9

Die Tabelle III enthält die mit Methylenblau und Kristallponceau bei verschiedenen Entfärbungskohlen[2]) des Handels gefundenen

[1]) W. Suida, Wiener Monatshefte der Chemie 25, 1107 (1904).
[2]) L. Pelet und C. Mazzoli, Bull. Soc. chim. France, p. 1011 (1909).

Digitized by Google

Tabelle III.

Nr.	Bezeichnung und Marke	Analytische Ergebnisse			Adsorbierte Gramm des Farbstoffes auf 100 g Kohle			
					für trockene Kohlen		auf 100 g organische Substanz bezogen	
		Wasser bei 100°	Organische Substanz %	Asche %	Methylenblau g	Kristallponceau g	Methylenblau g	Kristallponceau g
1	Blutkohle, rein M.	24,52	68,43	7,05	57,6	51,0	84,17	74,53
2	Knochenkohle, feucht I K. . . .	44,9	45,10	10,00	30,67	18,45	53,65	41,01
3	„ „ II K. . . .	43,88	48,17	7,95	30,4	19,67	52,26	33,82
4	Tierkohle, rein M.	6,64	84,46	8,90	41,36	39,35	48,97	46,59
5	Knochenkohle, crud., gekörnt. . .	4,60	10,80	84,60	4,3	3,01	39,82	27,89
6	„ „ gepulvert. .	4,50	18,86	76,64	4,08	5,32	27,59	28,57
7	„ K	14,83	68,28	16,89	13,80	8,23	20,22	12,05
8	Blutkohle H.	4,05	32,17	63,78	3,6	3,614	11,99	11,24
9	Tierkohle, depur., trocken H. . .	5,30	36,40	58,30	4,08	3,614	8,793	7,785
10	„ rein, trocken	5,37	85,12	9,51	8,02	8,152	9,422	9,577
11	Blutkohle K.	7,87	81,20	10,93	2,8	4,01	3,42	4,902
12	Holzkohle, gepulvert	4,70	90,49	4,81	1,53	2,03	1,692	2,243
13	Ruß	1,22	98,62	0,16	1,7	1,82	1,724	1,845
14	Staßfurter Entfärbungskohle RT. .	11,88	73,47	14,65	52,14	39,11	70,97	52,23
15	„ „ ETB .	13,20	79,62	7,18	45,6	45,53	57,27	56,93
16	„ „ ET. .	5,14	85,39	9,47	53,16	43,37	62,25	50,99

Digitized by Google

Resultate. Die Versuche wurden mit 0,25 g Kohle, als trockene Substanz gerechnet, ausgeführt und zwar in 100 ccm Kristallponceau bei $8\,^{n}/_{1000}$ (2,008 g a. d. L.) und 100 ccm Methylenblau bei $8\,^{n}/_{1000}$ (2,556 g a. d. L.). Der Kontakt zwischen Adsorbens und Lösung dauerte fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur, wobei häufig umgeschüttelt wurde. Zuvor wurde das Wasser bei 110° und die Asche einer jeden Kohle bestimmt, sowie durch Subtrahieren die organische Substanz errechnet.

Die beiden letzten Reihen geben die adsorbierten Farbstoffmengen in Prozenten der organischen Substanz an. Diese Angaben ermöglichen eine leichte Vergleichung. Bei den qualitativen Versuchen beobachteten wir, daß Körper wie $CaCO_3$, $Ca_3P_2O_8$, Fe_2O_3 geglüht usw., welche den Hauptteil des Bestandes der Asche der Entfärbungskohlen ausmachen, kein Adsorptionsvermögen besitzen. Interessant war die Bestimmung der in diesen Kohlen enthaltenen Stickstoffmenge. Wir fanden bei den für einige Kohlen vorgenommenen Bestimmungen folgende Werte:

		Stickstoff gefunden	
		der trocknen Kohlen Proz.	auf organische Substanz bezogen Proz.
1	Blutkohle rein, M	0,848	1,24
2	Knochenkohle feucht I, K . .	5,842	12,95
4	Tierkohle rein, M	1,1135	1,317
7	Knochenkohle, K	5,341	7,76
8	Blutkohle, H	1,983	2,07
14	Staßfurter Entfärbungskohle RT	0,6768	0,9218
15	„ „ ETB	0,8293	1,042
16	„ „ ET	3,31	3,876

Man sieht auf den ersten Blick, daß keine Beziehung zwischen Stickstoffgehalt und Adsorptionsvermögen zu bestehen scheint, wie das neuerdings E. Knecht[1]) und W. Suida[2]) angenommen haben.

Unter den verwendeten Kohlen hatte das Produkt Blutkohle K ein glänzendes und poröses Aussehen wie Koks; es war bei zu hoher Temperatur hergestellt.

Die Staßfurter Entfärbungskohlen stammen von der Staßfurter chemischen Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg und sind nach

[1]) E. Knecht, Journ. Soc. chem. Ind., p. 949 (1907) und Int. Kongresse (London 1909).

[2]) F. Glassner und W. Suida, Liebigs Ann. d. Chem. 357, 95 (1908).

Digitized by Google

einem geheim gehaltenen Verfahren hergestellt. Diese Kohlen, die sehr billig sind und ein bedeutendes Adsorptionsvermögen haben, könnten vorteilhaft die Blutkohle und andere Tierkohlen ersetzen.

Die Tabelle IV gibt das Adsorptionsvermögen von Textilen für gewisse Farbstoffe an.

Tabelle IV.

Faser		Farbstoff	Volum der 1‰ Farbstofflösung	Adsorbierter Farbstoff
			ccm	mg
Wolle	1 g	Methylenblau	200	42,4
„	2 g	Safranin	100	51
„	1 g	Kristallviolett	200	47
„	2 g	Kristallponceau	200	11,6
„	2 g	Indigkarmin	100	19
„	1 g	Naphtholgelb S	200	22,5
Seide	0,5 g	Methylenblau	50	10,8
„	1 g	Kristallponceau	50	8,7
Baumwolle	3 g	Methylenblau	100	11,2
„	2 g	Kristallviolett	100	12
Tannierte Baumwolle	2 g	Kristallviolett	100	38,7
Tannierte Baumwolle	3 g	Methylenblau	100	59,8
Künstl. Seide Glanzstoff	1 g	Methylenblau	100	7,5
Künstl. Seide Tubize	1 g	Methylenblau	100	81,5

Die Werte, welche die adsorbierten Mengen angeben, sind alle relativ; sie variieren übrigens leicht für dasselbe Adsorbens.

Als typisches Beispiel in dieser Hinsicht führen wir den Fall der reinen Tonerde an. Nach C. O. Weber[1]) adsorbiert Al_2O_3 die basischen Farbstoffe. Er findet, daß sich auf 100 Teile Al_2O_3 binden:

Bismarckbraun	8,30
Rosanilinazetat	7,13
Methylviolett	4,87
Fuchsin	3,53
Methylenblau	1,62
Safranin	0,83

[1]) C. O. Weber, Dingl. Polyt. Journ. **283**, 158 (1892).

Digitized by Google

Wir haben dieselbe Beobachtung gemacht und festgestellt, daß die wasserhaltigen Chrom-, Eisen- und Aluminiumoxyde eine ungefähre Menge von 4 $^0/_{00}$ Methylenblau fixierten und sich nicht mit Kristallponceau färbten.

W. Suida[1]) hat diese Ergebnisse bestritten, und nach ihm bindet das Aluminiumoxyd die sauren und nicht die basischen Farbstoffe.

Auf der Suche nach Gründen für diese Abweichungen hat Verfasser gezeigt, daß Spuren von Unreinheiten, die energisch von diesen Oxyden zurückgehalten werden[2]), die Ursache der beobachteten Abweichungen sind. Das bei einem Überschuß von Ammoniak gefällte Aluminiumoxyd hält Spuren des Ammoniaks energisch zurück, die dann die Fixierung verursachen. Das mit einer ungenügenden Menge Ammoniak gefällte Aluminiumoxyd bindet saure Farbstoffe.

Die Untersuchungen über die Färbung mineralischer Substanzen sind in den letzten Jahren von F. Hundeshagen[3]), C. Doelter[4]) und E. Dittler[5]) auf eine ganze Reihe von Mineralien ausgedehnt worden.

Nach F. Hundeshagen sind nur Substanzen von mangelnder oder gering entwickelter kristallographischer Individualisierung färbbar, am intensivsten färbbar gelatinöse, feinkörnig-amorphe oder krypto- bis mikrokristallinische, auch feinschuppige oder feinfaserige Substrate, sofern die Substanz überhaupt chromatophil ist.

Ausschließlich typische Oxyphilie trifft man bei Oxyden und Hydraten von ausschließlich elektropositivem Charakter, vor allem bei Magnesia, Kalk, Strontian und Baryt. Abgeschwächte oxyphile Affinitäten zeigen z. B. Wismut-, Thor- und Zirkonoxyd.

Oxyde von chemisch amphoterem Charakter sind mehr oder weniger deutlich amphophil, z. B. Tonerde.

Den Typus der rein basophilen Mineralsubstanz bildet die Kieselsäure; einige Silikate wie Natrolith sind stark basophil; ausgesprochen basophil sind Analcim, Chabasit, Harmotom, schwach basophil Heulandit.

Nach den von F. Cornu[6]) über die Verbreitung der Mineralgele

[1]) W. Suida, Zeitschr. f. Farbenind. **6**, 365 (1907).

[2]) L. Pelet-Jolivet, Archives Sc. physiq. Genève, p. 430 (1908).

[3]) F. Hundeshagen, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 2405 und 2454 (1908).

[4]) C. Doelter, Das Radium und die Farben, Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien (Dresden 1910, Theodor Steinkopff).

[5]) E. Dittler, Koll.-Zeitschr. **5**, 93 (1904).

[6]) F. Cornu, Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich. Koll.-Zeitschr. **4**, 15 (1909).

Digitized by Google

festgestellten Tatsachen studierte E. Dittler die durch Methylenblau und Fuchsin S einerseits und Methylgrün und Rhodamin andererseits bei einer Reihe von Mineralien erhaltenen Färbungen. Diese Angaben könnten sicher mit Vorteil von Mineralogen bei dem Studium und der Diagnostik der Mineralgele verwendet werden.

Nach den Untersuchungen von L. Pelet und Grand mit Laboratoriumsprodukten, die allerdings hinsichtlich der Struktur als von den entsprechenden Mineralien verschieden angesehen werden müssen, lassen Substanzen wie $CaCO_3$, $Ca_3P_2O_8$, $MgCO_3$ usw. sich nicht färben. Nach diesen Untersuchungen sind die Mineralsubstanzen mit Adsorptionsvermögen Derivate von Elementen hoher Wertigkeit (drei-, vier- oder mehrwertig), deren Oxyde oder andere Derivate imstande sind, Kolloidlösungen zu bilden.

Kurz, die Adsorbenten haben alle ausgesprochenen Kolloidcharakter und gleichen getrockneten Gelen (Xerokolloide).

Man braucht sich also nicht zu wundern, wenn lange, bevor alle diese Beobachtungen gemacht waren, mehrere Farbchemiker die Textilfasern den Gelen verglichen und auf ihren Kolloidcharakter aufmerksam gemacht haben, so unter anderen Müller-Jacobs[1]), O. N. Witt[1]), P. D. Zacharias[1]), E. Justin Müller[1]).

Es versteht sich von selbst, daß wir mit der Zusammenfassung einer Menge ihrer Natur und ihren Eigenschaften nach verschiedener Substanzen unter dem gemeinsamen Namen „adsorbierende Stoffe oder Adsorbenten" keine absolute Klassifikation vornehmen wollen. Es bleiben alle Unterschiede bestehen, die zwischen den Entfärbungskohlen, der Wolle, der Baumwolle, der Kieselsäure bemerkt wurden, und spätere ergänzende Studien werden die zwischen den Produkten bestehenden Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten näher bestimmen.

E. Justin Müller[2]) weist in einer neueren Veröffentlichung auf die Unterschiede von Wolle und Kohle hin. Es ist klar, daß die Entfärbungskohlen in mancher Hinsicht den Suspensoiden nahe kommen, während die Wolle, die quellen kann, sich den Emulsoiden nähert.

Es ist gleichfalls interessant, daß die meisten amorphen Substanzen hygroskopisches Wasser enthalten. Dieses Wasser ist sicher wenigstens für einige dieser Substanzen von Bedeutung in bezug auf ihre Fähigkeit, die Farbstoffe zu fixieren. Aber Untersuchungen

[1]) Loc. cit.

[2]) Ed. Justin Müller, Rev. gén. mat. col. und Koll.-Zeitschr. 4, 64 (1909).

Digitized by Google

über das hygroskopische Wasser, seine Schwankungen und seine Bedeutung müssen erst noch gemacht werden. Jedoch ist dieses Gebiet in den letzten Jahren schon Gegenstand interessanter Forschungen gewesen.

C. G. Schwalbe[1]) schlägt, um das hygroskopische Wasser der Cellulose zu bestimmen, vor, mit Petroleum zu destillieren. E. Knecht[2]) bespricht die Wirkungen der Trocknung auf die Affinität gewöhnlicher Baumwolle und merzerisierter Baumwolle für die Farbstoffe, und in einer neueren Arbeit studiert S. H. Higgins[3]) die Schwankungen des hygroskopischen Wassers und des von Baumwolle adsorbierten Jodes. Er findet:

	Wassergehalt Proz.
Baumwolle, gewöhnl.	6,20
„ merzerisiert mit NaOH 7°Bé . . .	6,37
„ „ „ „ 13 . . .	6,68
„ „ „ „ 19 . . .	8,40
„ „ „ „ 24 . . .	9,41
„ „ „ „ 29 . . .	9,43
„ „ „ „ 33 . . .	9,57
„ „ „ „ 38 . . .	9,69

	Wassergehalt für 100 g trock. B.W.	Adsorbiertes Jod für 100 g trock. B.W.
Baumwolle gewöhnl., nicht gebleicht .	6,52	0,3
„ „ gebleicht	6,25	0,289
„ merzerisiert, ohne Spannung, nicht gebleicht . .	9,33	0,462
„ merzerisiert, ohne Spannung, gebleicht	9,12	0,421
„ merzerisiert, mit Spannung, nicht gebleicht	8,22	0,413
„ merzerisiert, mit Spannung, gebleicht	8,05	0,355

Wir wollen auch noch die Ergebnisse anführen, die L. Vignon[4]) veröffentlicht hat und die ganze Menge Flüssigkeit, Wasser

[1]) C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 1321 (1908).
[2]) E. Knecht, Journ. Soc. Dyers and Colourists, p. 107 (1908).
[3]) S. H. Higgins, Journ. Soc. Dyers and Colourists, p. 188 (1909).
[4]) L. Vignon, Compt. rend., p. 127 (Paris 1898).

Digitized by Google

oder Alkohol angeben, welche die Fasern zurückzuhalten imstande sind.

	Wasser Proz.	Alkohol Proz.
Baumwolle	492	512
Wolle	560	660
Entschälte Seide	570	670

Allgemeine Kennzeichen und experimentelle Bestimmung der Adsorption.

Um die Adsorption zu bestimmen, legt man eine abgewogene Menge eines Adsorbenten in bestimmte konstante Volumina einer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen. Die Mischung des Adsorbendums und des Adsorbenten wird häufig geschüttelt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Alle Versuche der gleichen Reihe müssen dabei auf gleicher Temperatur erhalten werden. Wir nennen

a das Gewicht des verwendeten Adsorptionsstoffes;
K die Anfangskonzentration der Lösung;
c die Endkonzentration nach vollendeter Adsorption;
x die Menge der aufgelösten Substanz, die von dem festen Körper adsorbiert wird;
v das Volumen der Lösung;
s die Menge aufgelösten Farbstoffes in jeder Lösung.

Man findet z. B. im Falle von Safranin und Wolle:

Wolle 1 g, Volumen der Lösung 100 ccm

Anfangskonzentration Proz. s	Endkonzentration mg c	Adsorbierte mg x
0,5	11,4	38,6
1,0	57	43
1,5	103	47
2,0	149	51
2,5	197	53
3,0	243	57

Diese Werte sind unter sich durch die Beziehung

$$\frac{x}{a} = \beta c^m$$

verbunden, in der β und der Exponent m konstante Größen sind.

Digitized by Google

Die experimentellen Werte können graphisch dargestellt werden, indem man die c als Abszissen und die $\frac{x}{a}$ als Ordinaten aufträgt (Fig. 1).

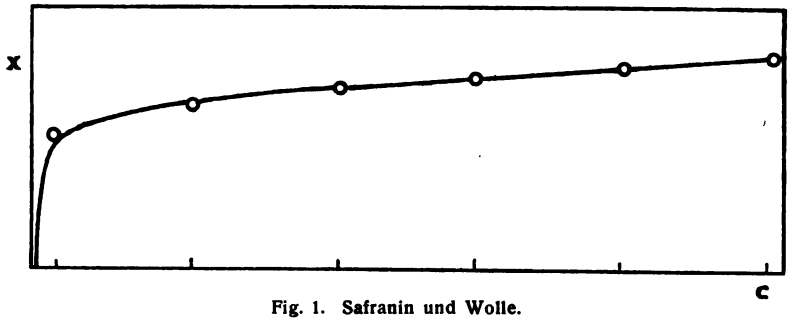


Fig. 1. Safranin und Wolle.

Die Kurve (Fig. 1) ist eine Parabel und stellt die oben angegebene Exponentialfunktion dar.

Mehrere von den Autoren, die sich mit der Adsorption beschäftigt haben, haben eine andere graphische Darstellung benutzt, indem sie als Abszissen die Werte von s oder K (Anfangskonzentration) und als Ordinaten die entsprechenden Mengen $\frac{x}{a}$ auftrugen (Fig. 2).

Dieses Verfahren ergibt eine Kurve, welche nicht die Exponentialfunktion darstellt, sie hat jedoch den Vorteil, daß sie eine bessere Vorstellung von den Mengen des löslichen nicht adsorbierten Körpers gibt.

Die graphischen Darstellungen sind zuweilen nach diesem Verfahren ausgeführt. Wir werden jedesmal die als Abszissen gewählten Werte angeben.

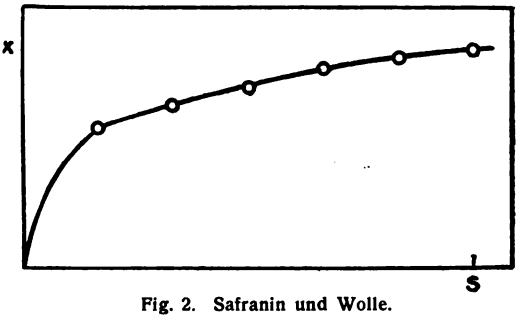


Fig. 2. Safranin und Wolle.

Die einfache Prüfung der Resultate oder der Kurve zeigt, daß die Menge des fixierten Farbstoffes mit der Konzentration zunimmt, aber diese Steigerung ist der Konzentration nicht proportional. In verdünnter Lösung ist bei sonst gleichen Bedingungen die fixierte Menge größer wie in konzentrierter Lösung. In verdünnter Lösung ist also die Erschöpfung des Bades am vollständigsten.

Man bemerkt auch, daß zwischen dem Adsorbenten und dem

Digitized by Google

adsorbierten Körper keine konstante Beziehung existiert und daß infolgedessen die Annahme einer bestimmten chemischen Verbindung nicht zulässig ist.

Es scheint uns nützlich, noch hinzuzufügen, daß die Adsorption noch keine Färbung ist. Man darf die beiden Ausdrücke nicht verwechseln, die Adsorption ist nur eines der wichtigsten Elemente der Färbung. Die adsorbierte Menge ist auch nicht der fixierten Menge gleich, denn ein Teil des Farbstoffes spült beim Waschen wieder ab. In Wirklichkeit ist allerdings die abgespülte Menge stets sehr klein.

Bei allen unseren Versuchen waren die Proben in Wasser gewaschen mit gleicher Temperatur wie die des Bades. Beim Färben bei gewöhnlicher Temperatur wusch man, bis das kalte Wasser sich nicht mehr färbte; bei den warm gemachten Färbungen wusch man in warmem Wasser. Für den Augenblick wollen wir die Frage der Echtheit der Färbungen unberücksichtigt lassen.

Wenn wir die Funktion $\frac{x}{a} = \beta c^m$ betrachten, so kann man in derselben durch Rechnung die Werte der Konstanten β und m bestimmen, wenn $\frac{x}{a}$ und c gegeben sind, aber es ist einfacher, die von Freundlich vorgesehene graphische Methode zu benutzen.

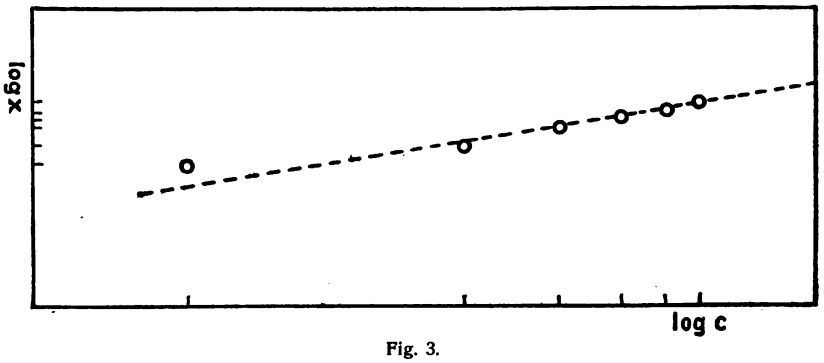


Fig. 3.

Wenn man die Exponentialgleichung logarithmiert, so findet man

$$\log \frac{x}{a} = m \log c + \log \beta .$$

Diese Gleichung stellt eine Gerade dar, die man leicht konstruieren kann, wenn man die Werte von $\log \frac{x}{a}$ und $\log c$ kennt.

Digitized by Google

Man trägt als Abszissen die Werte von $\log c$ und als Ordinaten die entsprechenden Werte von $\log \frac{x}{a}$ ab. Die erhaltenen Punkte werden durch eine Gerade verbunden.

Die Neigung der Geraden ergibt den Wert von m und der Parameter ergibt den Wert von $\log \beta$, aus dem man β erhält.

Die graphische Darstellung gibt die mit Safranin und Wolle erzielten Ergebnisse wieder (Fig. 3).

Nachdem die Werte von β und m einmal bestimmt sind, kann man die theoretischen Werte von x ausrechnen und sich so über etwaige Versuchsfehler orientieren.

Theorie der Adsorption.

In dieser Arbeit besprechen wir von der Adsorption nur das, was direkt die Färbung angeht. In ihrem ganzen Umfang ist die Adsorption eine viel allgemeinere Erscheinung, und wir sind gezwungen, den Leser auf die neueren diesbezüglichen Werke von Wo. Ostwald[1]) und H. Freundlich[2]) zu verweisen.

Bei der Adsorption spielt die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zwischen dem festen fein verteilten Körper und der Lösung eine bedeutende Rolle. Wir haben es also mit einer Oberflächenerscheinung zu tun, und die Konzentration des adsorbierten Körpers im Adsorbenten ist nicht gleichmäßig; theoretisch ist sie stärker an der Oberfläche und Null im Innern. Dieser Fall wurde von Gibbs vorgesehen; die Ursache ist darin zu suchen, daß die freie Energie eines isolierten Systems stets abzunehmen sucht, indem sie den adsorbierten Körper auf der Oberfläche des Adsorbenten anhäuft.

Das ist zwar nicht direkt erwiesen für den fest-flüssigen Fall, da man kein Mittel hat, um die Oberflächenspannung zu messen, aber es ist für flüssig-flüssige Fälle nachgewiesen, und man kann ein analoges Verhalten in fest-flüssigen Zusammensetzungen annehmen.

Man weiß auch, daß jedesmal, wenn eine Änderung der Oberflächenspannung an der Trennungsoberfläche stattfindet, eine Änderung des Spannungsunterschieds beim Kontakt sie begleitet. Die letztere Erscheinung ist sehr wichtig; wir werden ihr bei der

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909).
[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909).

Digitized by Google

Erörterung der Berührungselektrisierungs-Erscheinungen wieder begegnen.

Adsorbierbare Stoffe sind also solche, welche die Oberflächenspannung an der Oberfläche des Adsorbenten vermindern.

Theoretisch ist die Adsorption eine augenblickliche, aber dieser Fall kann in der Praxis nur dann eintreten, wenn ein Körper eine vollständig gleichmäßige Oberfläche angreift. Im Falle eines pulverigen Körpers oder gar einer Faser ist eine gewisse Zeit nötig, bis die Wirkung sich geltend macht, da die Diffusion die Flüssigkeit nicht sofort in Berührung mit dem Adsorbenten kommen läßt. Nach C. O. Davis[1]) müßte man auch noch eine sehr langsame Diffusion im Innern des Körpers annehmen, die auf die Adsorption folgen würde.

Nachdem wir 2 g Wolle in sechs Flaschen mit 100 ccm 2‰ Methylenblaulösung verteilt hatten, haben wir nacheinander die Menge adsorbierten Blaus nach Zeitabschnitten, die zwischen drei Stunden und fünf Tagen variierten, bestimmt und folgende Werte gefunden:

Adsorbiert nach	mg
3 Stunden	40,4
12 „	62,3
24 „	78,0
2 Tagen	82,0
3 „	82,2
5 „	82,5

Ein analoger Versuch mit Blutkohle BH ergab:

Adsorbiert nach	mg Methylenblau
2 Tagen	5,112
3 „	5,623
5 „	5,623

Bei Verwendung von gekörnter Tierkohle änderte sich die Menge des adsorbierten Methylenblaus (7,81%) nach acht Tagen nicht mehr, während dieselbe Kohle, fein pulverisiert und durch ein Sieb mit tausend Maschen auf das Quadratzentimeter gesiebt, unter den gleichen Bedingungen 8,2% Methylenblau in drei Tagen adsorbierte. Nach dieser Zeit wechselte, da das Gleichgewicht hergestellt war, der Gehalt der Lösung nicht mehr.

Bei diesen verschiedenen Versuchen wurden die Flaschen jede Stunde geschüttelt, da bei häufigerer und andauernder Schüttelung die Adsorption eine schnellere ist.

[1]) C. O. Davis, loc. cit.

Digitized by Google

E. J. Mills und J. Takamine[1]) haben analoge Versuche mit Schwefelsäure und Natronlauge gemacht.

a) Wolle, 2,61 g, trocken gewogen, mit 12,7% Wasser. Asche 0,06%. Schwefelsäure 0,062575 g, Temperatur 40°. Zeiteinheit $^1/_4$ Stunde.

Zeiteinheit	adsorbierte mg
2	27
3	37
4	46
6	52
8	56
12	58
20	62

b) Wolle 2,61 g mit 12,3% Wasser, 0,05% Asche, Natronlauge 0,45925 g.

Zeiteinheit	adsorbierte mg
2	58
3	60
4	63
6	65
8	65
12	66
20	67
28	67
106	68

Bei allen unseren Adsorptionsversuchen haben wir in der Regel, wo nichts anderes angegeben ist, fünf Tage gewartet, bevor wir die Bestimmung ausführten. Wir waren dann sicher, daß das Gleichgewicht hergestellt sei.

Unterschied zwischen Adsorption und Absorption.

Die Adsorption ist zu unterscheiden von der Absorption. Die letztere ist eine Gleichgewichtsteilung eines löslichen Körpers zwischen zwei Solventen, wobei der aufgelöste Körper gleichmäßig verteilt wird; es handelt sich also um eine wirkliche Lösung. Die verschiedenen Fälle, die auftreten, sind wohl bekannt; die wichtigsten sind folgende: Auflösung von Kohlensäureanhydrid in Wasser; die aufgelöste Menge variiert proportional dem Gasdruck, und wenn x die bei dem Druck aufgelöste Menge bezeichnet, so findet man

[1]) E. J. Mills und J. Takamine, Journ. Chem. Soc. **43**, 142 (1883).

Digitized by Google

$\frac{x}{p} = K$, worin K eine Konstante ist. Dieses Gesetz von Henry (1803) trifft nur auf Gase zu, die nicht in ihren Solventen reagieren.

Berthelot und Jungfleisch haben gezeigt, daß der Verteilungskoeffizient eines löslichen Körpers zwischen zwei lösenden, nicht mischbaren Körpern gleichfalls konstant ist. Das ist u. a. der Fall mit Bernsteinsäure in Wasser und Äther. Wenn man die Konzentration ändert, bleibt $\frac{x}{p}$ konstant.

Wir fanden einen analogen Fall unter den Farbstoffen, nämlich Methylenblau in Gegenwart von Wasser und Anilin[1]).

Verwendete Wassermenge 50 ccm, Anilin 10 ccm, Berührungsdauer mit häufigen Schüttelungen, 24 Stunden.

Verwendetes Methylenblau	In Lösung (im Wasser) bleiben	Durch Anilin absorbiert	
mg	mg	mg	K
50	24	25	0,960
100	49	51	0,961
150	74	76	0,996
200	98	102	0,961
250	123	127	0,969

Es gibt jedoch eine große Anzahl von Körpern, die das Gesetz von Berthelot und Jungfleisch nicht befolgen; das sind 1. Körper, welche mit einem der lösenden Körper reagieren; 2. Körper, welche nicht im gleichen Zustand in den beiden lösenden Körpern vorhanden sind, wie die Elektrolyten, deren Dissoziation in den beiden Flüssigkeiten verschieden ist. Es gibt noch einen anderen Fall, wo der aufgelöste Körper in der einen Flüssigkeit einen anderen Molekularzustand hat als in der anderen. So ist es mit den Benzo- und Essigsäuren, die in Benzol oder Wasser aufgelöst werden. Die Beziehung ist hier $x = K \times C^2$; diese Säuren besitzen aber ein doppeltes Molekulargewicht in dem auflösenden Benzol, das weniger dissoziiert wie Wasser.

Ergebnisse der Adsorption.

Aus der Gesamtheit der von den verschiedenen Autoren und besonders von H. Freundlich in seiner bemerkenswerten Studie untersuchten Ergebnisse geht hervor, daß die Adsorption schwach ist

[1]) L. Pelet-Jolivet, Rev. gén. mat. col. 249 (1909).

Digitized by Google

bei Salzen und anorganischen Säuren, mittelstark bei aliphatischen Säuren und aromatischen Säuren, die Sulfogruppen enthalten, sehr stark bei aromatischen Säuren.

Man kennt eine ziemlich große Anzahl von Adsorptionsergebnissen, soweit das Färben in Frage kommt. Wir werden uns darauf beschränken, einige von ihnen anzugeben. Wenn andere Angaben nicht gemacht sind, wurden die Versuchsergebnisse nach fünftägiger Berührung quantitativ bestimmt.

Basische Farbstoffe.

1. Methylenblau[1]).

a) Versuche bei gewöhnlicher Temperatur.

	a g	v ccm	Konzentration der Methylenblaulösungen 0,5	1	2	3	4	5‰ adsorbierte mg : x =
Wolle	3	200	98	132	143	159	160	—
Tierkohle	2	200	100	146	183	—	199	214
Kieselsäure, gefällt, rein	2	100	49,2	90,9	136,3	157,5	166,7	175,8
Kieselsäure, gefällt und geglüht . . .	1	200	48	67	78	82	82	88
Kieselgur	2	100	28,8	31	33	34	34,9	34,9
Kaolin	2	100	24,2	25,7	27,3	31,8	30,3	32,6
Aluminiumoxyd . .	2	100	2,6	7,9	14,9	20,1	23,3	23,8
Eisenoxyd	2	100	4,25	8,54	14,7	19,9	21,9	22,7

b) Versuche bei 85°.

Wolle	1	200	38	56	59	77	77	86
Tierkohle	2	200	100	193	261	270	276	265
Kieselsäure, gefällt, rein	1	200	87	147	192	232	245	266
Kieselsäure, gefällt und geglüht . . .	1	200	85	142	194	233	253	273
Kieselgur	2	100	31,5	40,5	55,9	62,3	70,6	73

Bei diesen Versuchen wurde das Methylenblau durch Kristallponceau bestimmt.

[1]) L. Pelet-Jolivet, Archives Sc. physiq. Genève 430 (1908).

Digitized by Google

2. Kristallviolett.

	a	v	Konzentrationen 1	2	3	4	5‰
	g	ccm	adsorbierte mg				
Wolle	1	200	40	47	50	54	58
Kieselsäure, geglüht, rein	2	100	100	195	261	302	—
Blutkohle	0,25	100	24	36	38	39	41
Stärke	2	100	11,4	14	18	19	21
Baumwolle	2	100	12	15	21	—	—
Tannierte Baumwolle	2	100	38,7	45	49	53	56

Das Kristallviolett wurde durch Croceinscharlach (Kalle) titriert.

3. Safranin.

Gleiche Bedingungen wie zuvor.

	a	v	Konzentrationen 0,5	1	1,5	2	2,5	3‰
	g	ccm	adsorbierte mg					
Blutkohle	0,5	100	50	98	146	184	215	231
Wolle	1	100	38,6	43	47	51	53	57
Kieselsäure, gefällt, rein, geglüht	2	100	42,4	69	74	78	82	87
Kieselgur	2	200	27	31	32	33	33,5	34

Das Safranin wurde durch Naphtholgelb S und Orange II dosiert.

Die Studie von G. v. Georgievicz und Löwy[1]) enthält zwei interessante, die basischen Farbstoffe betreffende Fälle: Merzerisierte Baumwolle und aus Kupferoxydammoniaklösung gefällte amorphe Zellulose.

1 g lufttrockene Substanz wurde in 400 ccm Methylenblaulösung gefärbt bei 14—17°. Das Gleichgewicht stellte sich nach 40 Stunden ein.

	Farbstoffmenge	Von 100 g Faser aufgenommener Farbstoff	Farbstoff in 100 ccm Bad zurückgeblieben
	s	x	c
	g	g	g
Merzerisierte Baumwolle 10,38 % H_2O	0,00501	0,2452	0,000702
	0,00752	0,30075	0,001203
	0,01253	0,37769	0,002258
	0,02506	0,48339	0,005177
	0,50100	0,61160	0,011150

[1]) G. v. Georgievicz und Löwy, Monatshefte für Chemie 16, 345 (1895).

Digitized by Google

	Farbstoffmenge s g	Von 100 g Faser aufgenommener Farbstoff x g	Farbstoff in 100 ccm Bad zurückgeblieben c g
Amorphe Zellulose	0,00501	0,3386	0,0005334
	0,00752	0,4326	0,0009626
	0,01253	0,5830	0,0018970
	0,02506	0,6270	0,0049350
	0,5010	0,7688	0,010890

G. N. Schmidt[1]) hat für Seide und Malachitgrün, 60 ccm, nach 24 Stunden bei normaler Temperatur gefunden:

c	x
0,036	0,187
0,048	0,195
0,130	0,204
0,154	0,218
0,316	0,224

H. Freundlich und G. Losev[2]) haben die Adsorption in einer Reihe von Fällen studiert, wo sie basische Farbstoffe anwendeten. Wir führen den Fall von Seide und Neufuchsin an. Die Versuche von Freundlich und Losev sind bei veränderlichem Volumen nach der Formel

$$\lambda = \beta \left(\frac{s}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

ausgeführt, welche von der allgemeinen Formel $\frac{x}{a} = \beta c^m$ abgeleitet ist und worin s die Menge der Substanz in Lösung bezeichnet und $m = 1 - \frac{1}{n}$. Sie erhalten so den Wert der Konstanten λ und durch Berechnung β und m.

Seide und Neufuchsin.

a g	v ccm	$\frac{s}{v}$	c
2,522	500	0,0624	0,0104
1,325	300	0,1070	0,0400
1,544	200	0,2668	0,1053
1,750	400	0,3335	0,2271
2,376	400	0,3335	0,2035
2,575	500	0,5337	0,3977
2,151	200	1,3342	0,9978

[1]) G. N. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 56 (1894).
[2]) H. Freundlich und G. Losev, loc. cit.

Digitized by Google

Saure Farbstoffe.

Kristallponceau.[1])

Temperatur 17°	a	v	Konzentrationen 0,5	1	2	3	4	5‰
	g	ccm	adsorbierte mg					
Wolle	2	200	2,3	3,9	6,6	11,6	21,1	26
			Konzentrationen 1	2,5	3,5	5		7‰
Kohle	2	200	115	128	146	148		160
Temperatur 85°			Konzentrationen 1	2	3	4		5‰
Wolle	2	100	19	27	33	38		42

Das Kristallponceau wird durch Methylenblau dosiert.

Naphtholgelb.

	a	v	Konzentrationen 0,5	1	2	2,5	3	4‰
	g	ccm	adsorbierte mg					
Blutkohle	0,5	200	100	180	229	240	247	260

Das Naphtholgelb wird durch Methylenblau bestimmt.

Indigkarmin (Natrium-disulfosalz).

	a	v	Konzentrationen 1	2	3	4	5‰
	g	ccm	adsorbierte mg				
Wolle	2	100	13	19	23	27	30
Tierkohle	0,25	100	55	62	70	72	73

Das Indigkarmin wird durch übermangansaures Kalium bestimmt.

Eine Adsorption von Eosin durch Seide wurde von G. N. Schmidt[2]) ausgeführt.

3,7 g Seide mit 40 ccm Eosinlösung. Gehalt aus Leitungsvermögen abgeleitet.

x	c
0,044	0,042
0,062	0,072
0,075	0,376
0,080	0,413
0,084	0,666

[1]) L. Pelet-Jolivet, loc. cit.
[2]) G. N. Schmidt, loc. cit.

Digitized by Google

Für Patentblau und Wolle fanden Freundlich und Losev folgende Werte:

a g	v ccm	$\frac{s}{v}$	c
4,551	500	0,06002	0,0059
3,970	400	0,0750	0,0079
3,808	300	0,1000	0,0110
2,204	250	0,2400	0,1190
3,602	250	0,2400	0,7200
2,982	500	0,7911	0,6600

und für Patentblau und Seide:

3,910	500	0,1362	0,0894
1,755	300	0,2501	0,2088
2,713	200	0,2501	0,1561
3,814	500	0,2501	0,1930
1,956	200	0,3751	0,3096
2,675	500	0,4501	0,3995
2,777	250	0,6002	0,5033
1,824	300	0,7502	0,6905
2,776	400	0,7502	0,6791
3,767	200	1,500	1,288

Baumwollfarbstoffe.

Die Adsorption einer Reihe von direkten Farbstoffen wurde von G. v. Georgievicz[1]) ausgeführt (warmes Färben).

a) 1,5 g Baumwolle mit Benzazurin, 350 ccm, in Gegenwart von 1 g NaCl:

Farbstoffmenge g	x mg	c mg
0,01	6	3,9
0,02	9,71	10,29
0,04	15,04	24,96
0,16	34	126

b) 1,5 g Baumwolle mit Mikadogelb, 350 ccm, 2 g NaCl:

Farbstoffmenge g	x mg	c mg
0,01	2,3	7,7
0,02	3,37	16,63
0,08	6,59	73,41

[1]) G. v. Georgievicz, loc. cit.

Digitized by Google

c) 1 g Baumwolle mit Benzobraun G, 350 ccm, 1 g NaCl:

Farbstoffmenge	x	c
g	mg	mg
0,01	2,342	7,6
0,04	5,0	35,0
0,08	7,2	72,8
0,16	10,235	149,77

Unter den Untersuchungen von W. Biltz finden wir den folgenden Fall:

1 g Baumwolle, 150 ccm Benzopurpurin, 0,066 % Kochsalz, kalt gefärbt:

Anfangskonzentration Proz.	Endkonzentration	Adsorbiert
mg	mg	mg
5	2,6	2,4
7,5	4,0	3,5
15	9,4	5,6
20	13,9	6,1
25	18,8	6,2
50	43,0	7,0

Beizenfarbstoffe.

Die einzigen Untersuchungen über Beizenfarbstoffe verdanken wir W. Biltz[1]). Er hat sie in Gegenwart von verschiedenen Metalloxydgelen ausgeführt (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3). Letztere Substanzen sind bekanntlich die nötige und unerläßliche Bedingung der Fixierung von Beizenfarbstoffen auf der Faser der Baumwolle.

Alizarinrot SW auf Chromoxydgel.

Bad 200 ccm, 5,46 ccm Hydrogel = 0,1106 Oxyd, konstant nach $1^1/_2$ Stunden, gekocht:

Anfangskonzentration des Bades	Endkonzentration	Von 1 g Oxyd adsorbierter Farbstoff
Proz.	Proz.	g
0,010	0,00034	0,175
0,020	0,0031	0,306
0,025	0,0052	0,358
0,030	0,00776	0,402
0,050	0,01875	0,565
0,075	0,0341	0,740
0,100	0,0501	0,904
0,500	0,0417	1,50

[1]) W. Biltz, loc. cit.

Digitized by Google

Alizarin in 0,8 % alkalischer Lösung und Eisenoxyd. Bad 200 ccm, 6—8 Stunden kalt, 2,220 ccm Hydrogel = 0,1141 g Fe_2O_3:

Anfangskonzentration des Bades	Endkonzentration	Von 1 g Oxyd adsorbierter Farbstoff
Proz.	Proz.	g
0,0050	0,00114	0,0677
0,0075	0,00201	0,0964
0,010	0,00234	0,134
0,020	0,00242	0,308
0,040	0,00261	0,655
0,060	0,00281	1,01
0,10	0,00326	1,695
0,15	0,00369	2,57

Bei einem analogen Versuche in Gegenwart von 1 % NaOH findet Biltz, daß die durch das Gel absorbierte Menge gleichmäßig abnimmt.

Adsorption verschiedener anderer Substanzen.

Neben den Farbstoffen verwendet man beim Färben als Hilfsstoffe oder als Beizen eine Reihe von Substanzen, deren Fixierung auf der Faser für einige Fälle zu untersuchen von Interesse ist.

Die Körper, die wir prüfen wollen, können in zwei Klassen geteilt werden: Elektrolyten und Kolloide.

R. A. Stepanor verdanken wir eine Reihe von Studien über die Wirkung des Ätzkali und der Schwefelsäure auf Wolle. Diesen Untersuchungen entnehmen wir den die Wolle und Schwefelsäure betreffenden Fall, der auch die Adsorption angeht.

Wolle und Schwefelsäure.

1 g Wolle, Bad 150 ccm, Dauer 48 Stunden, Temperatur 20°:

H_2SO_4 g	Zurückgeblieben in 100 ccm des Bades	Von 1 g Wolle adsorbierte Menge
0,126	0,050	0,054
0,252	0,130	0,055
0,378	0,212	0,060
0,504	0,292	0,060
0,630	0,369	0,070
0,757	0,454	0,075
0,883	0,535	0,080
1,009	0,609	0,085
1,135	0,698	0,088
1,261	0,780	0,090

Digitized by Google

Wolle und kaustische Soda.[1])

5 g Wolle, Volumen 500 ccm, 3 Tage, kalt:

Verwendetes NaOH	In Lösung geblieben	Adsorbierte
mg	mg	mg
100	67,5	32,5
200	140	60
400	305	95
600	480	120
800	655	145

Wolle und Calciumchlorid[1]).

3 g Wolle, Bad 200 ccm, gewöhnliche Temperatur, 5 Tage, die Bestimmungen sind gravimetrisch vorgenommen.

Verw. $CaCl_2$	x	c
g	g	g
0,0051	0,0011	0,004
0,0262	0,0085	0,0177
0,2623	0,0149	0,2474
1,0492	0,0382	1,011
2,623	0,130	2,495
10,492	0,357	10,135

Wolle und Bariumchlorid.

3 g Wolle, Bad 200 ccm, gewöhnliche Temperatur, gravimetrische Bestimmung.

$BaCl_2$ angew.	x	c
g	g	g
0,0207	0,0091	0,0116
0,1039	0,0255	0,0784
1,0395	0,0422	0,9973
5,1975	0,030	5,16
20,79	0,038	20,41

Wolle und Aluminiumchlorid.

3 g Wolle, Bad 200 ccm, gravimetrische Bestimmung.

s	x	c
g	g	g
0,0044	0,0037	0,007
0,0221	0,0183	0,0038
0,0442	0,0138	0,00304
0,2212	0,0956	0,1256
0,8848	0,0252	0,8596
2,212	0,0655	2,1465
4,424	0,392	3,832

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen von H. Siegrist.

Digitized by Google

Wolle und Kaliumbichromat[1]).

5 g Wolle, 200 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung, Temperatur 18°.

s	*x*	*c*
g	g	g
0,100	0,00244	0,09756
0,200	0,00984	0,19016
0,400	0,1676	0,2324
0,600	0,206	0,304
0,800	0,299	1,101

Wolle und Kaliumchromat.

5 g Wolle, 200 ccm Bad.

s	*x*	*c*
g	g	g
0,200	0,0113	0,1887
0,600	0,0139	0,5861
1,000	0,0193	0,9807
1,400	0,0251	1,3749

Wolle und Chromalaun[2]).

5 g Wolle, 200 ccm Bad.

s	*x*	*c*
g	g	g
0,200	0,0182	0,1818
0,600	0,0169	0,5831
1,000	0,0234	0,9766
1,400	0,241	1,159
2,000	0,257	1,743

Wolle und Tannin[3]).

Das Tannin wurde nach der Löwenthalschen Methode bestimmt.

2 g Wolle, 100 ccm Bad, erste Serie bei 18°.

s	*x*	*c*
g	g	g
0,100	0,0234	0,0765
0,200	0,0385	0,1615
0,300	0,0484	0,2516
0,400	0,0532	0,3468
0,500	0,0585	0,4415

[1]) C. Jess, Dissertation (Lausanne 1909).

[2]) Auch E. Ristenpart (Färber-Ztg. **20**, 233 und 250 [1909]) fand vor kurzem bei Beizuntersuchungen, daß Metallsalze (Zinnchlorid) sich auf Fasern nach der Adsorptionsformel fixieren.

[3]) A. Wild, Dissertation (Lausanne 1909).

Digitized by Google

Zweite Serie, bei 85°.

s	*x*	*c*
g	g	g
0,100	0,035	0,0646
0,200	0,057	0,1428
0,300	0,077	0,2227
0,400	0,100	0,300
0,500	0,122	0,3774

Eine charakteristische Tatsache ist der große Unterschied, den man bei diesen beiden Tanninfärbungen beobachtet. In der kalten Serie ist die Wolle schwach weißgräulich gefärbt, während in der warmen Serie der Farbton sehr dunkel und die Färbung braun ist.

Fasern und anorganische Kolloide.

Man verdankt W. Biltz[1]) auch eine Reihe interessanter Untersuchungen über die Adsorption anorganischer Kolloide durch Fasern.

Molybdenblau mit Baumwolle.

1 g Baumwolle, Bad 130 ccm, Molybdenblau in Kolloidlösung (Menge Ammoniummolybdat der Stammlösung 5,85 g), Dauer des Versuchs 70 Minuten, Zusatz von 10% Na_2SO_4 in Siedehitze.

Anfangskonzentration in Prozenten des Bades	Endkonzentration in Prozenten des Bades	von 1 g Faser angenommene Substanz
s	*c*	*x*
0,50	0,081	0,545
2,00	0,40	2,08
3,00	0,80	2,86
4,00	1,70	2,99

Vanadiumpentoxyd mit Seide.

Stammlösung 0,23%, gefärbt bei 50°, Bad 250 ccm, Versuchsdauer 1 Stunde.

Anfangskonzentration in Prozenten des Bades	Endkonzentration in Prozenten des Bades	von 1 g Faser angenommene Substanz
s	*c*	*x*
0,0288	0,0163	0,01312
0,0375	0,0206	0,0422
0,115	0,0815	0,0837
0,173	0,135	0,0950

[1]) W. Biltz, loc. cit.

Digitized by Google

Aus der Gesamtheit dieser Ergebnisse kann man ersehen, daß theoretisch das Bad nie erschöpft wird, und daß die von der Faser zurückgehaltene Menge von der Konzentration des Bades abhängt[1]).

Es sind die durch Rechnung gefundenen Werte von β und m folgende:

			β	m
Wolle	mit	Methylenblau	22,5	0,10
„	„	Kristallviolett	21,9	0,136
„	„	Safranin	27,0	0,129
„	„	Kristallponceau	1,45	0,37
„	„	Indigokarmin	0,9	0,466
„	„	Patentblau*	25,5	0,159
„	„	Tannin	1,2	0,53
Seide	„	Neufuchsin*	33,7	0,125
„	„	Patentblau*	10,9	0,163
„	„	Pikrinsäure**	—	0,347
Baumwolle	„	Kristallviolett	1,08	0,384
„	„	Neufuchsin*	5,83	0,253
„	„	Benzobraun***	—	0,530
„	„	Benzazurin***	—	0,526
Merzerisierte Baumwolle	„	Methylenblau*** . . .	—	0,329
Amorphe Cellulose	„	„ *** . . .	—	0,309
Stärke	„	Kristallviolett	1,06	0,36
Tannierte Baumwolle	„	„	7,9	0,215

[1]) Anm. Einige der oben angeführten Resultate bedürfen der Bestätigung, sei es aus dem Grunde, daß sie bei zu starken Konzentrationen in Gegenwart von zu kleinen Adsorbensmengen ausgeführt wurden, was gewöhnlich bei den sauren Farbstoffen in Gegenwart von Wolle der Fall war, sei es, weil die Schwierigkeiten der Titrierung zu groß waren. Mit Bezug auf den letzteren Fall erwähnen wir die mit Kaliumbichromat behandelte Wolle, deren Bichromatmenge aus der Asche bestimmt wurde, während die Bestimmung des in Lösung bleibenden $K_2Cr_2O_7$, die durch Titrieren mit $FeSO_4$ vorgenommen wurde, keine richtigen Resultate ergab, was wahrscheinlich auf von der Wolle herrührende und in dem Bade aufgelöste Substanzen zurückzuführen ist. Eine gravimetrische Kontrolle ist also notwendig.

Im Falle von Baumwollfarbstoffen in starker Konzentration wird die Lösung nach der Adsorption trübe und die volumetrische wie kolorimetrische Bestimmung unmöglich. Bei Ponceau und Tannin in Gegenwart von Wolle bemerkte man häufig für hohe Konzentrationen einen feinen Satz auf dem Boden der Flasche. Die Konzentrationen waren jedoch so gewählt, daß man sich nicht an der Grenze der Löslichkeit des Produktes befand. Es scheint also, daß in diesen Fällen das Adsorbens die aufgelöste Substanz unlöslich zu machen sucht.

Digitized by Google

			β	m
Blutkohle	mit	Neufuchsin*	906	0,186
„	„	Patentblau*	253	0,190
„	„	Kristallponceau* . . .	236	0,150
„	„	Safranin	246	0,166
„	„	Naphtholgelb S	219	0,124
Tierkohle	„	Methylenblau	43	0,129
„	„	Kristallponceau	26,9	0,15
Kieselsäure, gefällt,	„	Methylenblau	27	0,21
„ „ geglüht,	„	„	23	0,2
Kieselgur	„	„	9,8	0,10
Kaolin	„	„	7,3	0,125
Wolle	„	Natronhydrat	0,61	0,591
„	„	Aluminiumchlorid . . .	1,17	0,45
Versuche bei 80—100°:				
Wolle	mit	Methylenblau	11,5	0,293
„	„	Kristallponceau	1,45	0,42
„	„	Tannin	1,2	0,61
Tierkohle	„	Methylenblau	63	0,13
Seide	„	Indigkarmin***	—	0,5
Kieselsäure, gefällt,	„	Methylenblau	41,7	0,294
Kieselgur	„	„	5,7	0,314

Die * markierten Werte stammen von Freundlich und Losev, die ** markierten von Walker und Appleyard, die mit *** von Georgievics, die anderen von Pelet und Mitarbeitern.

Nachstehend geben wir zu Vergleichszwecken die für verschiedene anorganische und organische Substanzen in wässeriger Lösung erhaltenen Werte von m an (Freundlich).

			m
Blutkohle	mit	Ameisensäure	0,451
„	„	Essigsäure	0,425
„	„	Propionsäure	0,394
„	„	Buttersäure	0,394
„	„	Monochloressigsäure . . .	0,363
„	„	Benzoesäure	0,338
„	„	Benzolsulfosäure	0,223
„	„	Chlor	0,297
„	„	Brom	0,340

Im großen und ganzen findet man, daß der Wert von m bei Farbstoffen schwächer ist als bei anderen Substanzen.

Digitized by Google

Es gibt jedoch einige Fälle, wo m einen hohen Wert erreicht, z. B. bei Pikrinsäure und Kohle, Indigkarmin und Wolle. Für Kristallviolett auf Baumwolle findet man 0,384, dagegen sinkt m bei tannierter Baumwolle auf 0,215 herab. Gibt diese Tatsache vielleicht einen Aufschluß über die Echtheit der Färbung? Das Versuchsmaterial ist noch zu beschränkt, als daß man das schon als sicher hinstellen könnte. Soviel steht jedoch fest, daß der Exponent m innerhalb mäßig weiter Grenzen schwankt, mag man das Adsorbens oder den gelösten Stoff auch noch so sehr variieren lassen.

Der Wert β kann als Angabe für das Adsorptionsvermögen des festen Körpers angesehen werden; in der Tat liefert die Blutkohle Werte, die in der Regel größer sind wie die der Wolle, und die der Wolle sind wieder größer wie die entsprechenden für Baumwolle gefundenen Werte.

Nach Freundlich besteht die Beziehung:

$$\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)_A = \left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)_B = \left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)_C \cdots$$

Das heißt: wird ein Stoff A von Adsorbens 1 stärker adsorbiert als ein Stoff B und dieser stärker als C, so wird A auch von Adsorbens 2 stärker adsorbiert als B und B stärker als C.

Freundlich und Losev haben alle ihre Versuche mit derselben Kohle und derselben Wolle, die sorgfältig gereinigt war, ausgeführt. Unsere Untersuchungen können leider nicht zur Kontrolle der Freundlichschen Deduktionen benutzt werden, da sie nicht zur gleichen Zeit ausgeführt sind und wir jedesmal die für den betreffenden Versuch nötige Menge Wolle für sich zu waschen pflegten. Wie wir später zeigen werden, wechselt aber das Adsorptionsvermögen einer und derselben Wolle je nach den Bedingungen der Wäsche sehr, welcher Umstand die Vergleichung bei unseren Versuchen schwierig macht.

Einfluß der Temperatur.

In den Kritiken über Adsorptionsuntersuchungen findet man an erster Stelle die Forderung, daß alle Versuche bei hoher Temperatur und nicht kalt auszuführen seien. Wir halten diese Ansicht für unbegründet. Bei einem so komplizierten und schwierigen Problem wie dem theoretischen Studium des Färbeprozesses ist es unumgänglich, zuerst Versuche bei gewöhnlicher Temperatur und dann erst solche bei höherer Temperatur vorzunehmen. Im übrigen zeigen die von verschiedenen Forschern bei Temperaturen in der Nähe

Digitized by Google

von 100° erhaltenen Resultate, daß bei diesen Temperaturen die Adsorption denselben Charakter hat wie bei kaltem Verfahren. Man findet auch in diesem Falle die Funktion

$$\frac{x}{a} = \beta c^m.$$

Von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, hat Freundlich den Einfluß der Temperatur auf die Adsorption untersucht. Er findet, daß sie nur geringen Einfluß auf den Wert von m hat.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß die Menge adsorbierten Farbstoffes größer ist bei warmem wie bei kaltem Verfahren, und daß der Wert von m zu steigen sucht.

Wir prüfen hier nicht die relative Echtheit der warmen und kalten Färbung, halten jedoch die warmen Färbungen für dauerhafter wie die kalten, was auch P. W. Dreaper und A. Wilson sowie J. Hübner bereits bemerkt haben.

Wirkung von Natronlauge auf Baumwolle.

Dieser äußerst wichtige Fall ist mit der Adsorption in Zusammenhang zu bringen, weshalb wir ihn hier erwähnen.

W. Vieweg[1]) hat Zellulose (Verbandwatte) bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht mit NaOH-Lösungen, die zwischen 1 % und 40 % variierten. Er fand

3 g Verbandwatte, bei 90° getrocknet, in 200 ccm Lauge.

Laugenkonzentration 100 ccm enthalten g NaOH	Adsorbiert. g NaOH in 100 g Zellulose
s	x
0,4	0,4
2,0	0,9
4,0	2,7
8,0	4,4
12,0	8,4
16,0	12,6
20,0	13,0
24,0	13,0
28,0	15,4
33,0	20,4
35,0	22,6
40,0	22,5

[1]) W. Vieweg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 3876 (1907).

Digitized by Google

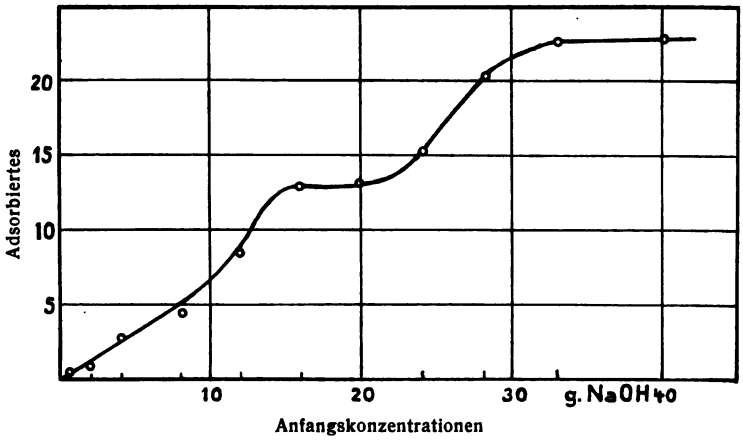


Fig. 4.

Indem er diese Resultate graphisch darstellt, bemerkt W. Vieweg, daß die zurückgehaltene Menge NaOH mit stärkerer Konzentration zunimmt, zwischen 13 % und 24 % neigt sie jedoch zu horizontalem Verlauf und die Beziehung zwischen der Zellulose und NaOH bleibt im Verhältnis

$$(C_6H_{10}O_5)^2 \text{ NaOH}.$$

Oberhalb von 24 % wächst die fixierte Menge NaOH von Neuem und nähert sich der Verbindung

$$(C_6H_{10}O_5)^2 (\text{NaOH})^2.$$

Durch Wasser werden die Natronzelluloseverbindungen[1]) völlig zerlegt, indem Natronlauge regeneriert und ein Produkt gewonnen wird, welches sich von der ursprünglichen Zellulose dadurch unterscheidet, daß es ein größeres Aufnahmevermögen für Natron zeigt.

Ungleiche Adsorption der basischen oder sauren Radikalen von Elektrolyten durch die Fasern.

Eine Reihe sehr interessanter, aber leider noch wenig ausgedehnter Versuche sind gemacht worden, um nachzuweisen, daß die Ionen stark dissoziierter Elektrolyten verschieden adsorbiert werden können.

R. A. Stepanor[2]) behandelt 6,612 g Wolle während 48 Stunden

[1]) J. Hübner und F. Teltscher (Journ. Soc. chem. Ind. **28**, 641 [1909]) studierten neuerdings die Wirkung von NaOH auf Baumwolle. Ihre Resultate lassen sich kaum zugunsten einer bestimmten chemischen Verbindung der Natronzellulose auslegen.

[2]) R. A. Stepanor, Rev. gén. mat. col., p. 246 (1900).

Digitized by Google

mit 50 ccm H_2SO_4 n, er neutralisiert dann die Schwefelsäure durch Ätzkali, bis ein leichter Überschuß desselben das Phenolphthalein rot färbt. Nach einer mehrstündigen Berührung bemerkt er jedoch, daß das Phenolphthalein sich entfärbt und es weiterer Quantitäten KOH bedarf, um die Rosafärbung wiederherzustellen. Im Laufe von 10 Tagen setzt er so 2,8 ccm KOH zu. Das ist also ein Beweis dafür, daß die K_2SO_4-Ionen ungleich adsorbiert wurden [1]).

E. Knecht [2]) zeigt, daß beim Beizen von Wolle mit Alaun sich ein Aluminiumsulfat fixiert, das in verdünnten Lösungen wenig basisch ist, während in konzentrierter Lösung das fixierte Produkt bedeutend basischer zu sein scheint.

C. Gillet [3]) bemerkt, daß bei Behandlung von Wolle mit Kupfersulfatlösung das Bad sauer wird und schließt daraus, daß der fixierte Beizstoff ein basisches Kupfersulfat ist. Analoge Beobachtungen hat später M. Matthews [4]) gemacht.

Schließlich weiß man durch die Versuche von Knecht, Suida [5]) und Freundlich [6]), daß die basischen Farbstoffe (als Chlorhydrate angewendet) sich beim Färben als Basen auf der Faser fixieren, während die Salzsäure im Bade bleibt. Diese Salzsäure kann sich in freiem Zustand befinden, meist ist sie aber mit den Dekompositionsprodukten der Wolle verbunden.

Es lassen sich Parallelen ziehen zwischen diesen Tatsachen

[1]) Der Versuch von Stepanor könnte unseres Erachtens einfacher folgendermaßen interpretiert werden: Im Augenblick der Neutralisierung hat die von der Wolle adsorbierte Schwefelsäure noch nicht vollständig reagiert, und das Gleichgewicht wird erst nach einiger Zeit durch Neutralisieren von KOH, das in Überschuß in der Flüssigkeit vorhanden ist, hergestellt, worauf sich das Phenolphthalein entfärbt, weil die Lösung kein Ätzkali mehr enthält, und das um so leichter, als in der Lösung noch von der Wolle herrührende Schwefelsäure sein kann. Durch Zusatz von KOH färbt sich das Phenolphthalein rosa, aber nach einiger Zeit reagiert das von der Wolle adsorbierte H_2SO_4 von neuem mit dem Ätzkali und das Phenolphthalein entfärbt sich wieder usf. Hiernach entsprächen die nach der ersten Neutralisation zugesetzten 2,8 ccm Kali einer äquivalenten Menge adsorbierter Schwefelsäure, die nur langsam reagiert. Es wäre demnach nicht nötig, eine ungleiche Adsorption des Kalisulfats anzunehmen.

[2]) E. Knecht, Chem. Zeitg. **12**, 1173 (1888).

[3]) C. Gillet, Rev. gén. mat. col., p. 183 (1899).

[4]) M. Matthews, Rev. gén. mat. col., p. 214 (1907) und Textilcolourist, p. 357 (1906).

[5]) Loc. cit.

[6]) H. Freundlich und W. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1909).

Digitized by Google

und einem Versuch van Bemmelens, der K_2SO_4 in wässeriger Lösung durch Mangandioxydhydrat adsorbieren läßt. Die Lösung enthält nach der Adsorption freie Schwefelsäure; es wird also nicht nur K_2SO_4, sondern auch KOH adsorbiert.

P. Sisley[1]) hat neuerdings eine sehr schöne Studie über die Wirkung der Salzsäure und ihrer Salze auf Seide veröffentlicht. Vom Standpunkt des Praktikers aus zeigt der Verfasser, daß die Seide, wenn sie Spuren von Eisenoxyd und Chloriden enthält, zu flecken und sich zu ändern beginnt. Diese Änderung ist auf die Wirkung des freien Chlors zurückzuführen; wahrscheinlich ist auch in diesem Falle eine ungleiche Adsorption der Salze ganz oder zum Teil die Ursache der erwähnten Erscheinung.

Wie man sieht, kann die kleinste Unreinheit eine Rolle bei der Adsorption spielen und die Eigenschaften des adsorbierenden Körpers ändern. Nicht nur Substanzen in Lösung können zurückgehalten werden, sondern auch Gase und Dämpfe. Im Laboratorium sowohl wie in der Fabrik ist es also nötig, die Wolle der Einwirkung fremder Dämpfe zu entziehen, und sei es auch nur Tabakrauch.

Es ist noch eine Anzahl von Beobachtungen über besondere Wirkungen der Fasern gemacht worden. Mehrfach hat man eine reduzierende Wirkung der Fasern konstatiert, so färbt sich z. B. in $FeCl_3$ und darauf in Kaliumferricyanid getauchte Jute durch Reduktion des Ferricyanids mit Berlinerblau[2]). Wir haben bereits, wie das auch andere tun, die Tatsache erwähnt, daß die Fasern die Fällung der Farbstoffe zu begünstigen suchen.

Wir wissen zwar nicht, auf welche Ursachen diese Erscheinungen zurückzuführen sind, doch ist es nicht ganz haltlos, dieselben mit der katalytischen Wirkung der Fasern zu erklären; weiß man doch, daß die mineralischen Adsorbenten Blutkohle (Freundlich), Tonerde, Kieselsäure usw. (Senderens) die Eigenschaft besitzen, eine große Zahl von Reaktionen zu katalysieren.

Bei der Adsorption entwickelte Wärme (Benetzungswärme).

Man hat häufig die Wärme erwähnt und bestimmt, die von einem festen Körper entwickelt wird, wenn er mit einem flüssigen in Berührung kommt[3]). Man kann also von einer Adsorptionswärme

[1]) P. Sisley, Rev. gén. mat. col., p. 4 und 33 (1909).

[2]) F. Cross und E. J. Bevan, Journ. Soc. Chem. Ind., p. 105 (1893).

[3]) Pouillet, Gilb. Ann. **73**, 356 (1823); Melzens, Ann. Chim. phys. (5) **3**, 522 (1874); Schwalbe, Drude Ann. **6**, 32 (1905).

Digitized by Google

sprechen. P. Chappuis[1]) hat diese Wärmeentwicklung für folgende Substanzen in Gegenwart von Wasser bestimmt:

1 g Holzkohle entwickelt . . . . . 7,4 Kalorien
1 g Tonerde „ . . . . . 2,8 „

Analoge Messungen wurden mit Kieselsäure und verschiedenen Sandsorten ausgeführt. Gore[2]) hat die Temperaturschwankungen verschiedener Adsorbenten in Gegenwart von Elektrolytlösungen bestimmt.

Als die Fasern betreffend müssen wir die Messungen L. Vignons[3]) anführen, welcher Garnstränge in 500 ccm Wasser oder in normale Säure- oder Baselösungen taucht. Auf dem Kalorimeter stellt er nach 5 bis 9 Minuten eine Erhöhung der Temperatur von 0,02 auf 0,32° C fest.

Für 100 g findet er Kalorien:

	Seide	Wolle	Baumwolle	
	roh	gesponnen	gesponnen, ungebleicht	lose, gebleicht
H_2O	0,10	—	—	—
KOH n . . .	1,35	1,16	0,80	1,40
NaOH n . .	1,55	1,15	0,65	1,35
H_2SO_4 n . .	0,95	0,95	0,40	0,40
HCl n . . .	0,95	0,99	0,38	0,36

Diese Werte kennzeichnen die Adsorptionswärme. Sie können nicht als ein Beweis für die chemische Verbindung angesehen werden, wie Vignon angibt.

Am Schlusse dieses Kapitels wollen wir noch bemerken, daß die Adsorption noch andere sehr wichtige Erscheinungen von praktischer Bedeutung beeinflußt, wie die Gerberei, die Verteilung der Dungstoffe im Boden, die Reinigung der Stadt- und Fabrikabwässer, und von biologischen Erscheinungen z. B. die Agglutination der Bakterien. Es ist deshalb das praktische und theoretische Studium der Adsorption von der größten Bedeutung.

---

[1]) P. Chappuis, Wied. Ann. **19**, 33 (1888).
[2]) Gore, Phil. Mag. (5) **37**, 306 (1894).
[3]) L. Vignon, Compt. rend. **110**, 287, 909 (1890).

Digitized by Google

Drittes Kapitel.

Die Berührungselektrisierung.

Die Berührungselektrisierung und ihre Ergebnisse.

Bei Gelegenheit der Besprechung der Kolloideigenschaften der Materie haben wir an die Erscheinung der Kataphorese, d. h. des elektrischen Transports der Micellen einer Kolloidlösung erinnert, welche das Vorzeichen einer Pseudolösung zu bestimmen gestattet.

Bei dieser Art von Versuchen muß die zwischen den Micellen befindliche Flüssigkeit, welche Trägerin einer Ladung entgegengesetzten Zeichens wie das der Micellen ist, sich in anderem Sinn bewegen wie die Micellen; aber die bis heute getroffenen Versuchsanordnungen erlauben nicht, sich von dieser Bewegung zu überzeugen.

Setzen wir nun voraus, man nehme, an Stelle einer Kolloidlösung, eine feste Substanz, die nur schwach oder gar nicht ihre Lage ändert; wenn eine Ladung an der festflüssigen Berührungsoberfläche vorhanden ist, so wird man durch ein geeignetes Dispositiv das Zeichen und die Größe dieses Spannungsunterschiedes feststellen können.

Diese Versuche hat Jean Perrin[1]) ausgeführt und aus ihnen die Regeln der Berührungselektrisierung abgeleitet. Die Tatsache, welche den Untersuchungen von Jean Perrin zur Basis dient, ist folgende: Wenn man eine wässerige Lösung durch ein Diaphragma in zwei Regionen teilt und einen Spannungsunterschied zwischen den beiden Regionen herstellt, so beginnt die Flüssigkeit sofort durch das Diaphragma zu filtrieren.

Wenn eine Flüssigkeit durch ein gegebenes Diaphragma filtriert, so bleibt die Durchgangsmenge so lange konstant, als das in dem Diaphragma erzeugte elektrische Feld konstant bleibt, und wenn

[1]) J. Perrin, Journ. de Chim. phys. **2**, 60; **3**, 50.

Digitized by Google

sich das Feld ändert, so ändert sich auch die Durchgangsmenge, und zwar in gleichem Verhältnis.

Für ein gegebenes Feld ist die Durchgangsmenge unabhängig von der Stärke des Diaphragmas und proportional dem geraden Querschnitt.

Bei seinen Untersuchungen hat Perrin einen sehr einfachen Apparat verwendet, dessen Prinzip folgendes ist: ein U-Rohr, dessen einer Zweig abgenommen werden und den zu untersuchenden festen Körper aufnehmen kann; ober- und unterhalb des Teiles, in dem der feste Körper untergebracht ist, befinden sich zwei Elektroden, für den Durchgang des Stromes. In den oberen Teil des Zweiges des U-Rohrs schmilzt man eine Kapillarröhre an, welche die kleinsten Niveauschwankungen der der elektrischen Osmose unterworfenen Flüssigkeit erkennen läßt. Die Bewegung der Flüssigkeit wird in Millimetern gemessen.

J. Perrin findet bei seinen Untersuchungen, daß Osmose bei folgenden Flüssigkeiten stattfindet: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol; es findet keine Osmose bei Chloroform, Petroleum, Benzol, Schwefelkohlenstoff statt. Er schließt daraus, daß die ionisierenden Flüssigkeiten die einzigen sind, welche sich stark durch Berührung elektrisieren.

Unter den untersuchten Substanzen verwendet er auch Körper aus unlöslichem Pulver; wegen der enormen Ausdehnung ihrer Oberflächen; nennt er dieselben „große Wände".

Unter der Einwirkung der Säuren oder Basen, die in kleiner Menge der Flüssigkeit beigegeben werden, bemerkt er eine Änderung der Durchgangsmenge und infolgedessen der Ladung.

Folgendes sind die Ergebnisse einiger von ihm untersuchten Fälle:

	Elektrische Ladung durch Zusatz von HCl	durch Zusatz von NaOH
Tonerde	+70	— 90
Chromchlorid subl.	+95	— 85
Silberchlorid	+30	— 50
Bariumsulfat	+ 9	— 7
Schwefel	+22	— 92
Carborundum	+10	—105
Leim	+22	— 35
Zellstoff	0	— 70

Digitized by Google

Die Schlüsse der bedeutenden Arbeit J. Perrins sind sehr wichtig, sie können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

a) Jede unlösliche Substanz ist positiv in saurer Flüssigkeit, negativ in alkalischer;

b) der Spannungsunterschied bei der Berührung einer Wand nimmt zu, wenn die Lösung, in der sie steht, reicher an H-Ionen wird, dagegen nimmt die Ladung ab, wenn die Lösung mehr OH-Ionen enthält.

Derselbe Forscher hat seine Untersuchungen durch eine Studie über den Einfluß von Salzen ergänzt, auch bemerkt er den engen Parallelismus, der zwischen den Regeln der Berührungselektrisierung und denen der Gerinnung der Kolloide besteht. In der folgenden Tabelle bringen wir die Regeln von Perrin in Parallele mit denen der Gerinnung der Kolloide. Bemerken müssen wir noch, daß die Gerinnungsregeln der Kolloide hauptsächlich auf die Suspensoide zutreffen. Man bemerkt die volle Symmetrie, die zwischen diesen Ergebnissen in der Mehrzahl der Fälle existiert. Jedesmal, wenn links eine Zunahme an Ladung stattfindet, findet man rechts eine Stabilisierung der Kolloidlösung; jedesmal wenn links eine Abnahme der Ladung vorliegt, so entspricht dem rechts eine Gerinnung der Kolloide.

Regeln der Berührungselektrisierung.	Regeln der Kolloidgerinnung.
Die dissoziierenden Flüssigkeiten sind die, in denen sich die Körper stark durch Berührung elektrisieren.	Die dissoziierenden Flüssigkeiten sind die, in denen die Kolloidlösungen vorkommen.
Die Säuren verstärken die Ladung einer schon positiven Wand.	Die Säuren machen die positiven Kolloide schwerer koagulierbar.
Sie vermindern die Ladung einer negativen Wand und laden dieselbe manchmal positiv.	Sie lassen die negativen Kolloide gerinnen, das Gel kann eine Ladung von entgegengesetztem Zeichen annehmen.
Alle Säuren wirken gleich bei gleicher H-Konzentration. Es ist also das H-Ion, welches die Wirkung ausübt.	Alle Säuren wirken gleich bei gleichen H-Konzentrationen. Die Wirkung rührt also von dem H-Ion her.
Die Basen wirken umgekehrt.	Die Basen wirken umgekehrt.

Digitized by Google

Regeln der Berührungselektrisierung.	Regeln der Kolloidgerinnung.
	Wirkung der Salze.
Die Beigabe von Salzen hat folgende Wirkungen:	
Die Ionen mit entgegengesetztem Zeichen einer Trennungsfläche vermindern stark die Ladung dieser Trennungsfläche.	Die Ionen mit entgegengesetztem Zeichen eines Kolloides bringen es zum Koagulieren.
Die Wirkung kann bis zur Umkehrung des Zeichens gehen.	Das Gel kann eine Ladung mit dem den Micellen entgegengesetzten Zeichen annehmen.
Die mehrwertigen Ionen haben vorwiegenden Einfluß.	Die mehrwertigen Ionen haben vorwiegenden Einfluß.
Selbst ein vielwertiges Ion erhöht i. a. nicht die Ladung einer Wand von gleichem Zeichen wie dieses.	Die Ionen mit gleichen Zeichen stabilisieren die Kolloidlösungen.

Eine Abweichung findet nur im Falle von mehrwertigen Ionen, die auf eine Wand oder eine Lösung von gleichem Zeichen wirken, statt. Wir werden Gelegenheit haben, auf diesen Punkt zurückzukommen, soweit die Erklärung der Färbungserscheinungen davon betroffen wird.

In seiner Abhandlung erwähnt J. Perrin noch folgende Tatsache, die vom Färbestandpunkt aus sehr wichtig ist: Wenn man eine Salzlösung auf eine große Wand wirken läßt, so findet beständig Fixierung des Salzes auf der Wand statt, welche selbst andauernde Waschungen mit destilliertem Wasser niemals vollständig entfernen. Perrin betrachtet diese Ablagerung des Salzes auf der Wand als eine wirkliche Färbung. Um nicht die Bedeutung des Wortes „Färbung“ über Gebühr auszudehnen, bezeichnen wir dergleichen salinische Ablagerungen als „Umkleidungen“, und dieselben stellen nichts anderes als Adsorptionen vor.

Bei der Erörterung der Ergebnisse seiner Arbeit erwähnt Perrin auch die Färbung und sagt u. a.: „Man kann annehmen, daß die Färbungen mehr Aussicht auf Gelingen haben, wenn die elektrische Ladung der Micellen des Kolloids von entgegengesetztem Zeichen ist, wie die ‚große Wand‘, die man färben will. Es wäre interessant, die Rolle der Farbstoffe bei der Färbung zu erörtern unter Berücksichtigung der Gesetze der Berührungselektrisierung.“

Digitized by Google

Dieses von Perrin skizzierte Programm wollen wir wenigstens zum Teil und soweit es die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse ermöglichen, in den folgenden Seiten näher beleuchten, indem wir die Wirkung von Elektrolyten, Säuren, Basen oder Salzen in dem Färbeprozeß prüfen.

Wenn man in der Literatur Arbeiten über die Färbung sucht, so findet man eine Reihe von Studien, die sich mit der angegebenen Wirkung beschäftigen. Die Ansichten von P. Heermann[1]) kommen dem am nächsten, was als die Berührungselektrisierung angehend betrachtet werden muß. Durch verschiedene Verfasser wurden andere Beobachtungen gemacht, manche Ergebnisse widersprechen sich; es war eine genügende Erklärung der beobachteten Erscheinungen noch nicht möglich.

Einfluß der Säuren und Basen.[2])

Wir haben als negativen Farbstofftyp das Natriumsalz des Kristallponceaus und als positiven Farbstoff das Methylenblau benutzt, beide rein und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik herrührend.

Wir bedienten uns $^1/_{10}$ n-Lösungen von Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Orthophosphor-Säuren und Natronhydrat. Die verwendete Wolle, sorgfältig mit Seife gewaschen, dann warm und kalt ausgespült und schließlich an der Luft getrocknet, verlor 10,5 % ihres Gewichts, wenn man sie bei konstantem Gewicht auf 80° erwärmte.

A. Versuche mit Kristallponceau. Wir brachten in eine Reihe verschließbarer Gefäße 5 g Wolle, was also 4,475 g bei 80° getrockneter Wolle entsprach. Jedes Gefäß enthielt 100 ccm einer Lösung von Kristallponceau, 1,86 g a. d. L. Wir fügten veränderliche Quantitäten $^1/_{10}$ n Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Phosphorsäuren und Natronhydrat hinzu und ergänzten dann das Volumen jedes Bades mit destilliertem Wasser auf 200 ccm. Nach fünftägiger Berührung bei einer Temperatur von 17° wurde die Wolle dem Bade entnommen, sorgfältig gewaschen und getrocknet. Es zeigten sich Unterschiede in der Farbe, die mit den betreffs der Quantität des fixierten Farbstoffes gemachten Annahmen in Einklang sind. Die Färbung ist um so dunkler, je größer die in dem Bad vorhandene Menge Säure ist. Für verschiedene Säuren ändert sich die Färbung in der Weise, daß die Muster der Chlorwasserstoffserie dunkler sind als die entsprechenden Muster der Schwefelsäure-,

[1]) P. Heermann, Färber-Ztg. (1903 und 1904).

[2]) L. Pelet und N. Andersen, Koll.-Zeitschr. 2, 225 (1908).

Digitized by Google

und diese wieder dunkler als die der Phosphorsäurereihe. Die im Alkalibad gefärbten Wollen sind nur rosa gefärbt.

Um in jedem Gefäß die nicht fixierte Menge Farbstoff zu bestimmen, entnahmen wir zuvor ein bestimmtes Volumen Lösung, in dem wir die Säure oder die Base durch die genau nötige Menge Ätznatron oder Salzsäure neutralisierten. Wir hatten uns im voraus dessen versichert, daß die kleine Menge von Salzen, die so gebildet wird, nicht der Genauigkeit der Bestimmungen Abbruch tut.

Die Mengenverteilung wurde durch volumetrische Gehaltsbestimmung vermittels Methylenblau ausgeführt und mit dem Kolorimeter kontrolliert. Bei Natronlauge ergab das Kolorimeter bessere Resultate wie die volumetrische Bestimmung.

I.

Zugefügte Säuremenge in ccm	a) $HCl\ \frac{n}{10}$	b) $H_2SO_4\ \frac{n}{10}$	c) $H_3PO_4\ \frac{n}{10}$
	Fixierte Menge Kristallponceau in mg für 5 g Wolle		
28	171	153	102
18	158	140	80
8	109	93	48
0	44	42	42

Die 8 ccm $^n/_{10}$-Säure, welche im dritten Versuche zugesetzt wurden, entsprechen genau der Anzahl von ccm $^n/_{10}$-Säure, welche nötig sind, um NaCl resp. Na_2SO_4 und Na_3PO_4 auf Kosten des Kristallponceaus (Na-Salz) zu bilden und die Farbsäure frei zu machen.

Versuche, welche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, und bei welchen statt der Säure 10 ccm $^n/_{10}$-NaOH verwendet wurden, ergaben 24 mg Kristallponceau, fixiert durch 5 g Wolle.

Analoge Versuche mit Blutkohle und Kristallponceau ergaben folgende Resultate:

II.

a) Mit Säuren.

	Zugesetzte Säure ccm	$HCl\ \frac{n}{10}$	$H_2SO_4\ \frac{n}{10}$	$H_3PO_4\ \frac{n}{10}$
		Adsorb. Ponceau mg		
1 g Blutkohle; 100 ccm Kristallponceau enthaltend 0,3718 g, nach Säurezusatz wird das Volumen auf 200 ccm ergänzt.	30	104	96	91
	20	96	—	—
	8	86	86	80
	0	74	74	74

Digitized by Google

b) Mit Natronhydrat.

	Adsorb. Farbstoff
1 g Kohle; 100 ccm Ponceau mit 0,3718 g; 10 ccm NaOH $^n/_{10}$-Volumen auf 200 ccm ergänzt . . .	66 mg

B. Versuche mit Methylenblau. Wir sind für das Methylenblau in derselben Weise verfahren wie zuvor für das Kristallponceau, nur haben wir statt 5 g Wolle 3 g für jeden Kolben verwendet, was 2,694 g bei 80° entspricht.

Wir haben jedes Gefäß von 100 ccm mit einer $\frac{8}{1000}$ normalen Lösung Methylenblau versehen, 2,556 g a. d. L. Das Volumen der Lösung wurde nach Zusatz der respektiven Mengen Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure und Natronlauge mit destilliertem Wasser auf 200 ccm ergänzt. Die Dauer der Berührung war 4 Tage bei einer Temperatur von 17°. Aus dem Bade gebracht, gründlich gewaschen und getrocknet, zeigen die Wollen noch deutlichere Färbeunterschiede wie in der Kristallponceaureihe. Für wachsende Mengen Säure wird die Färbung mehr und mehr hell; die dunkelsten Muster sind in der Phosphorsäureserie, dann folgen die der Schwefelsäureserie, und die der Salzsäureserie sind schließlich die hellsten. Die in Gegenwart von Natronhydrat gefärbten Wollen sind ein wenig dunkler als die in neutralem Bade gefärbten.

Bei der Mengenbemessung sind wir wie für die Kristallponceaureihe verfahren, indem wir ein bestimmtes Volumen Lösung entnahmen, die Säure oder das Alkali neutralisierten und entweder mit dem Kolorimeter oder vermittels einer Kristallponceaulösung von bekanntem Gehalt bestimmten. Wir haben jedoch nur die Resultate der volumetrischen Bestimmung beibehalten, da uns die durch das Kolorimeter gelieferten nicht genügende Garantie für Genauigkeit zu bieten schienen, hauptsächlich bei den am meisten konzentrierten Säurelösungen.

Die durch die volumetrischen Bestimmungen gelieferten Resultate sind folgende:

III.

Zugefügte Säurenmenge in ccm	a) $HCl\ \frac{n}{10}$	b) $H_2SO_4\ \frac{n}{10}$	c) $H_3PO_4\ \frac{n}{10}$
	Fixierte Menge Methylenblau für 3 g Wolle		
30	17	—	—
20	20	27	32
10	22	37	79
0	156	156	152

Digitized by Google

Unter identischen Bedingungen ergaben Versuche, in denen 8 ccm NaOH $^{n}/_{10}$ an Stelle der Säure zugegeben wurden, eine fixierte Menge von 249 mg Methylenblau auf 3 g Wolle.

Diese Resultate beweisen, daß in einem sauren Bade das Kristallponceau (das Natriumsalz eines sauren Farbstoffes) von der Wolle in um so größerer Menge adsorbiert wird, je stärker die Säure ist. Die in neutralem Bade adsorbierte Menge ist gering, die in alkalischem Bade fixierte fast gleich Null. Bei Methylenblau ergibt sich das entgegengesetzte Verhalten. In saurer Lösung ist die Adsorption um so schwächer, je stärker die Säure ist; in neutralem Bade ist die Fixierung viel beträchtlicher und erreicht endlich in alkalischem Bade ein Maximum.

Einfluß der Salze auf die Färbung.[1])

Wir haben folgende quantitative Versuche gemacht, sie sind unter denselben Bedingungen wie die vorhergehenden ausgeführt:

I.

2 g Wolle in 200 ccm einer 0,5 $^{0}/_{00}$ Methylenblaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,3 g Na_2SO_4	77,7
0,3 g Na_2HPO_4	97,5
0,2 g $BaCl_2$	68,7
2 Tropfen $PtCl_4$	79,2 (?)
Ohne Zusatz	74,5

Der Wert 79,2, der durch Zusatz von Platinchlorid erhalten wurde, ist das Ergebnis mehrerer Bestimmungen mittels Ponceau. Das Kolorimeter ergibt ganz andere Resultate. Wir halten diesen Wert 79,2 mg für ungenau; die Bestimmung durch das Ponceau wurde beeinflußt durch HCl oder das Platin oder sonst etwas. Ein Beweis für diesen Bestimmungsfehler wird außerdem durch die nach Entnahme aus dem Bad gewaschene Wolle geliefert, die am wenigsten von allen anderen Wollen gefärbt ist. Die Nuancen der Wollen folgen sich in nachstehender Ordnung, von der dunkelsten zur hellsten:

Wollen gefärbt in Gegenwart von:

1. Na_2HPO_4 (am dunkelsten) 2. Na_2SO_4 3. Ohne Zusatz 4. $BaCl_2$ 5. $PtCl_4$ (am hellsten)

[1]) L. Pelet und L. Grand, Koll.-Zeitschr. **2**, 83 (1907).

Digitized by Google

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, daß die negativen Ionen $SO_4=$ und $PO_4\equiv$ die Färbung des Methylenblaus (eines basischen Farbstoffes) vermehrt haben, während die positiven Ionen Ba^{++} und Pt^{++++} sie vermindert haben. Die Ionen der Elektrolyten wirken also bei der Färbung wie bei den Kolloidfällungen, indem sie die Wertigkeitsregel befolgen.

II.

2 g Wolle in 200 ccm einer 0,5 $^0/_{00}$ Kristallponceaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,3 g Na_2SO_4	11,4
0,3 g Na_2HPO_4	0
2 Tropfen $PtCl_4$	20
Ohne Zusatz	13,1

Die Beobachtungen ergeben hier das Gegenteil von dem, was wir mit Methylenblau gefunden haben. Die Nuancen der Wollen sind mit den erhaltenen Ergebnissen in Einklang; von der hellsten zur dunkelsten ergibt sich bei Färbung in Gegenwart von:

1. Na_2HPO_4 (am hellsten) 2. Na_2SO_4 3. Ohne Zusatz 4. $PtCl_4$ (am dunkelsten)

Der Versuch mit $BaCl_2$ konnte nicht gemacht werden, da dieses Salz das Ponceau fällt.

Wir haben noch die folgenden Reihen ausgeführt:

III.

1 g kalzinierte Kieselsäure in 200 ccm 1 $^0/_{00}$ Methylenblaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,2 g Na_2SO_4	69,6
0,2 g Na_2HPO_4	79,7
0,2 g $BaCl_2$	64
Ohne Zusatz	67

IV.

1 g Kohle in 200 ccm einer 1 $^0/_{00}$ Kristallponceaulösung.

Zusatz zum Bad	Adsorbierte Menge in mg = x
0,2 g Na_2SO_4	67,5
0,2 g Na_2HPO_4	57,5
Ohne Zusatz	70,1

Digitized by Google

Wir hielten es für nötig zu untersuchen, ob man ähnliche Resultate mit anderen Adsorbenten wie Wolle und Blutkohle erhält. Wir führten zu dem Zweck eine Reihe von Versuchen mit Seide und Baumwolle aus[1]), die wir nachfolgend wiedergeben und welche die früheren Beobachtungen im großen und ganzen bestätigen.

V. Seide.

	a) 0,5 g Seide in 50 ccm einer 2 ‰ Methylenblaulösung 2 ccm Elektrolytlösung adsorbierte mg	b) 1 g Seide in 50 ccm einer 1 ‰ Kristallponceaulösung 2 ccm Elektrolytlösung adsorbierte mg
HCl $^n/_{10}$	1,3	28,2
H_2SO_4 $^n/_{10}$	3,2	27,4
KOH $^n/_{10}$	40,6	4,6
Ohne Zusatz	10,8	(8,7)
$NaCl$ n	13,3	12
$BaCl_2$ n	6,3	—
Na_2SO_4	18,4	12
Na_2HPO_4	28,6	9,1

VI. Baumwolle.

	a) 3 g Baumwolle in 100 ccm einer 1 ‰ Methylenblaulösung, 2 ccm Elektrolytlösung adsorbierte mg	b) 3 g tannierte Baumwolle in 100 ccm einer 1 ‰ Methylenblaulösung, 2 ccm Elektrolytlösung adsorbierte mg
HCl $^n/_{10}$	1,2	50,7
H_2SO_4 $^n/_{10}$	1,8	76,7
KOH $^n/_{10}$	30,0	83,2
Ohne Zusatz	11,2	60
$NaCl$	11,2	81,9
Na_2SO_4 n	11,2	96,2
Na_2HPO_4 n	11,2	94,9
$BaCl_2$	6,2	—
BaN_2O_6	8,8	—

Folglich haben die negativen Ionen die Färbung des Methylenblaus vermehrt, die positiven Ionen vermindern sie; das Gegenteil ist beim Ponceau der Fall.

[1]) Untersuchungen von Dr. A. Wild.

Digitized by Google

Diese Ergebnisse können in folgenden Regeln zusammengefaßt werden:

Wirkung der Säuren und der Basen.

Die Säuren (Wasserstoffionen) vermindern die Färbung der basischen Farbstoffe und vergrößern die der sauren Farbstoffe. Diese Wirkung ist der Konzentration der Wasserstoffionen proportional.

Die Basen (Hydroxylionen) üben die umgekehrte Wirkung aus.

Wirkung der Salze.

Die Ionen mit dem dem Farbstoffe entgegengesetzten Zeichen vermehren die Färbung, die Ionen mit gleichem Zeichen vermindern sie.

Die mehrwertigen Ionen haben stärkere Wirkung.

Die erste Frage, die man sich stellen kann, ist die, ob in allen Fällen diese Regeln zutreffen. Bei dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen treffen sie auf die sauren und basischen Farbstoffe zu, und wir haben diesbezügliche Beobachtungen für einige Farbstoffe angestellt. Man muß natürlich die physischen und chemischen Wirkungen, welche die Elektrolyten auf die Farbstoffe ausüben können, im Auge behalten. Ihr Dazwischentreten ist häufig geeignet, die Wirkung der Berührungselektrisierung zu stören.

Als Beispiel führen wir das Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz $K_4FeC_6N_6$) an, dessen vierwertige Ferrocyanionen nach der Theorie die Färbung der basischen Farbstoffe stark vermehren müßten. Wenn man dieses Produkt einem solchen Bade hinzufügt, so findet eine vollständige Fällung des Farbstoffes und infolgedessen keine Färbung statt. Aber wenn man vorher die Faser mit Kaliumferrocyanid beizt, so ist die Färbung stärker als bei anderen Mustern.

Ein anderes Beispiel wird durch das Fuchsin in Gegenwart von Natronlauge geliefert. Indem es unter diesen Bedingungen Wolle warm färbt, bemerkt Vignon, daß die Faser kaum so stark gefärbt wird, wie sie sich in neutralem Bad und in saurem Bad färbt. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Umwandlung des Fuchsins in seine farblose Base erklären. Wenn man dagegen kalt färbt, findet man, daß unter passend gewählten Bedingungen die Färbung im Beisein von Natronhydrat stärker ist als in neutralem oder saurem Bad.

Beim Vergleich der Regeln der Berührungselektrisierung mit denen der Kolloidgerinnung haben wir bemerkt, daß nach J. Perrin selbst ein mehrwertiges Ion im allgemeinen nicht die Ladung einer Wand

Digitized by Google

mit gleichem Zeichen, wie es selbst besitzt, steigert. Man könnte bei der Färbung eine ähnliche Erscheinung erwarten, nämlich daß diese Ionen die Färbung von Farbstoffen gleichen Zeichens nicht vermindern. Wenn man aber die Ergebnisse prüft, so findet man das Gegenteil: die Ionen

$$Ba++ \text{ oder } Al+++ \text{ oder } Pt++++$$

schwächen die Färbung in Methylenblau ab und die Ionen SO_4 und PO_4 tun das gleiche für die sauren Farbstoffe wie Kristallponceau.

Es liegt da also eine noch unerklärte Abweichung vor, die wir übrigens beim Studium der dem kapillaren Aufstieg zuzuschreibenden Erscheinungen wiederfinden. Jedoch hat dieser Umstand eine riesige praktische Bedeutung, nicht sowohl, was die sauren und basischen Farbstoffe, als vielmehr die direkten Farbstoffe für Baumwolle betrifft, die stets in Gegenwart von Salzen verwendet werden. Die Rolle der letzteren erlaubt verschiedene Interpretierungen.

In der Praxis wendet man für Baumwollfarbstoffe als Zusatz zum Bade Kochsalz, Glaubersalz, Soda, Pottasche, phosphorsaures Natron und Seife an. Nach G. v. Georgievicz wirken die zwei ersteren aussalzend auf den Farbstoff und beschleunigen daher die Farbstoffaufnahme, die alkalischen Zusätze wirken dagegen lösend und verlangsamen daher den Färbeprozeß.

Einige qualitative Untersuchungen zeigten uns, daß phosphorsaures Natron sowie Natronhydrat das Färben von Benzopurpurin paralysiert. Für Natriumsulfat konstatierten wir in einigen Versuchen zunächst eine schwache Zunahme des Färbens bei Zusatz steigender Volumina Na_2SO_4, darauf eine Verminderung.

Die direkten Baumwollfarbstoffe scheinen einen sehr interessanten Grenzfall darzustellen. Sie konnten jedoch noch nicht näher untersucht werden, hauptsächlich wegen der sehr großen Titrierungsschwierigkeiten.

Indem wir die allgemeinen Ergebnisse der Elektrolytwirkung erklärten, haben wir in einer Weise gefolgert, als ob die basischen Farbstoffe sich wie positive Kolloide verhielten, und die sauren Farbstoffe wie negative. Wir müssen nun diesen Punkt noch näher besprechen, da er für die Theorie der Färbung von großer Bedeutung ist, und auch prüfen, welches Zeichen die Faser hat. Man kann da folgende Hypothesen aufstellen:

a) die Faser verhält sich wie ein Gel, der Farbstoff wie eine Kolloidlösung;
b) die Faser spielt die Rolle eines Gels, der Farbstoff ist als Elektrolyt anzusehen.

Digitized by Google

Man muß sich bei der einen wie bei der andern Hypothese fragen, auf welche Substanzen die Elektrolyten wirken, ob auf die Fasern oder auf die Farbstoffe oder vielleicht auf beide zugleich. Wiewohl kompliziert, so ist das Problem doch von großem Interesse, und wir werden zunächst prüfen, welches das der Faser zukommende Zeichen ist.

Zeichen der Faser.

Unter den Untersuchungen J. Perrins finden wir zwei Fälle, die auf Fasern bezogen werden können, die Zellulose und die Gelatine; die letztere kann wegen ihrer Albuminoidnatur mit der Seide verglichen werden. Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß Baumwolle und Fasern in neutraler Lösung negatives Zeichen haben. Dieser Schluß stimmt überein mit den Eigenschaften der falschen Eiweißlösungen sowie mit der Coehnschen [1]) Regel der elektrischen Osmose.

Ein erster Beweis wurde auf folgende Art erbracht: Wenn man in destilliertem Wasser eine der Verbindungen, welche die basischen Farbstoffe mit den sauren bilden, auflöst, so erhält man eine Lösung, die zugleich die sauren und basischen Farbradikale enthält, aber diese Verbindungen sind im Wasser stark dissoziiert [2]). Ihre Löslichkeit ist, wie wir schon früher angegeben haben, schwach (siehe Seite 43); wenn man den Lösungen der Verbindungen: Kristallponceau —Methylenblau, Eosin—Methylenblau, Naphtholgelb S—Methylenblau Wolle beigefügt, so bemerkt man folgende Erscheinungen:

In neutraler Lösung färbt sich die Wolle blau
„ alkalischer „ „ „ „ „ „
„ saurer „ „ „ „ „ mit der Farbe des sauren Farbstoffes.

Die mit den Säuren oder Basen gebeizte und dann gewaschene Wolle zeigt dieselben Eigenschaften, wie mit den entsprechenden Lösungen behandelt.

Dieselben Versuche können mit Tierkohle wiederholt werden, aber in diesem Falle beobachtet man nur die Farbe der Lösung; selbstverständlich muß man geringe Mengen Kohle verwenden, da sonst völlige Entfärbung eintritt.

Aus diesen Tatsachen ist leicht zu schließen, daß in saurem Bad die Wolle durch die Wasserstoffionen der verwendeten Säure positiv geladen wird; in alkalischem Bad ist das Umgekehrte der

[1]) Coehn, Wied. Ann. **64**, 217.
[2]) L. Pelet-Jolivet, Koll.-Zeitschr. **2**, 216 (1907).

Digitized by Google

Fall. In neutralem Bad muß die Wolle, die mit Vorliebe Methylenblau fixiert, als negativ betrachtet werden.

Ganz neuerdings hat J. Larguier des Bancels[1]) die experimentelle Bestätigung obiger Schlüsse erbracht. Er hat dasselbe Dispositiv wie Perrin verwendet, die von den Fasern gebildeten Diaphragmen hatten einen Durchmesser von 12 mm bei 9 cm Länge. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, die Durchgangsmengen sind in mm^3 per Minute ausgedrückt.

I. Die üblichen Textilfasern (Baumwolle, Wolle, Seide) laden sich in destilliertem Wasser negativ.

Faser	Zeichen der Faser	Durchgang
Hydrophile Baumwolle	—	30
Extra doppelte „ (Ägypten) .	—	34
Gewöhnliche indische „ (Bombay) .	—	38
Amerikanische bessere „ (Louisiana)	—	38
Gewöhnliche Wolle (Buenos Aires)	—	58
Feine „ „	—	77
La Plata Merinowolle „	—	78
Feine Ausstral-Merinowolle (Sidney)	—	94
Nicht entschälte Florettseide	—	31
Entschälter, längere Zeit gewaschener Schapp	—	53

Alle hier angeführten Muster wurden wiederholt gewaschen, und zwar mit Ausnahme des letzten unter gleichen Bedingungen.

II. Wenn man die Fasern in eine alkalische Flüssigkeit taucht, so nimmt die Ladung zu, ohne das Zeichen zu ändern. In Gegenwart von sauren Flüssigkeiten nimmt die Ladung ab, sie kann sogar ihr Zeichen wechseln. In den Konzentrationsgrenzen, die man einhalten mußte, um meßbare Ergebnisse zu erlangen[2]), ließ sich die Umkehrung des Zeichens nur im Falle der Seide feststellen.

Einige Beispiele:

Faser	Zeichen der Faser	Durchgang
a) Hydrophile Baumwolle getaucht in		
NaOH $^1/_{2000}$ n	—	40
destilliertes Wasser	—	30
HCl $^1/_{1000}$ n	—	10
HCl $^2/_{500}$ n	—	?

[1]) J. Larguier des Bancels, Compt. rend. Acad. Sciences (Paris, Juli 1909).

[2]) Wenn die Konzentration der Elektrolytlösung stark ist, so erschwert die Gasentwicklung die genaue Bestimmung der Durchgangsmenge.

Digitized by Google

Faser	Zeichen der Faser	Durchgang
b) Wolle in dichten Fäden, getaucht in		
NaOH $^1/_{2000}$ n	—	89
destilliertes Wasser	—	60
HCl $^1/_{1000}$ n	—	35
HCl $^1/_{500}$ n	—	?
c) Seidenschapp, getaucht in		
NaOH $^1/_{2000}$ n	—	101
destilliertes Wasser	—	64
HCl $^1/_{1000}$ n	+	12
HCl $^1/_{500}$ n	+	?

III. Das Vorhandensein von mehrwertigen Ionen ändert andererseits die elektrische Ladung der Textile. Besonders wenn die Textile in eine alkalische Flüssigkeit oder in Wasser getaucht sind, nimmt die Ladung, die unter diesen Bedingungen negativ ist, unter der Wirkung der positiven Ionen (Ba, Ca, Zn) ab, und unter der Wirkung der Ionen mit entgegengesetztem Zeichen (Sulfat, Ferrocyanid) zu.

Man sieht, es ist wohl kaum nötig darauf hinzuweisen, daß die Textile im allgemeinen die Regeln befolgen, die Perrin auf Grund seiner Untersuchungen über die Berührungselektrisierung aufgestellt hat.

Von besonderem Interesse ist die Feststellung der Tatsache, daß in Gegenwart von Salzsäure $^n/_{1000}$ Baumwolle und Wolle noch negativ sind, während Seide positiv ist. Es muß diese Tatsache mit der häufig gemachten Beobachtung verglichen werden, daß Seide saurer als Wolle ist.

Rolle der Farbstoffe.

Wir können jetzt an die Erörterung der Frage herantreten, ob die Farbstoffe bei dem Färbeprozeß die Rolle von Kolloiden oder von Elektrolyten spielen. Die Forscher, welche die Färbeerscheinungen den Kolliden angereiht haben, nehmen von vornherein an, daß die Farbstoffe wie Kolloide wirken. Das Färben bestünde also in einer gegenseitigen Fällung von Kolloiden mit entgegengesetztem Zeichen, wobei das eine Kolloid durch die Fasern, das andere, welches entgegengesetztes Zeichen hat, durch den Farbstoff gebildet wäre. Diese Erklärung ließe sich als genügend ansehen für basische Farbstoffe, die also positive Kolloide sein würden, während die

Digitized by Google

Fasern als negative Kolloide anzusehen wären. In der gleichen Weise könnte man die Wirkung von Säuren, Basen und Salzen in Gegenwart von sauren und basischen Farbstoffen erklären; es ist dagegen unmöglich, auf diese Art einen Aufschluß darüber zu erhalten, wie saure Farbstoffe in neutralem Bad färben. Die Fasern sind in diesem Falle negativ, die Farbstoffe nehmen auch das negative Zeichen an und es ist unverständlich, wie zwei Kolloide von gleichem Zeichen sich aneinander binden sollen. Hier versagt also die reine Kolloidtheorie; sie ist deshalb zu verwerfen.

Es gibt noch andere Beweise, die dartun, daß die Färbung nicht auf eine gegenseitige Fällung mit entgegengesetztem Zeichen zurückgeführt werden kann, nämlich die Fälle von Auftragung kolloider Lösungen oder von Suspensionen auf Fasern.

R. Möhlau hat beobachtet, daß der kolloide Indigo imstande ist zu färben, aber wenig dauerhafte Färbungen gibt. Die Versuche von W. Biltz über die Kolloidlösungen von Vanadium- oder Molybdän-Oxyden haben gleichfalls gezeigt, daß die Färbungen durch Kolloide nicht dauerhaft sind. Die Kolloidlösungen von Humussäure und Kongorotsäure, die beide typische negative Kolloide sind, fixieren sich nicht. Schließlich fixieren sich zwar die Suspensionen von gut gewaschenem Bleichromat auf Wolle, aber die erhaltenen Färbungen sind weniger satt und weniger dauerhaft als die durch Niederschlag auf die Fasern erhaltenen (Vignon).

All diese Tatsachen zeigen, daß der Kolloidzustand der Farbstoffe nicht die unbedingte oder genügende Voraussetzung der Färbung ist, womit wir jedoch nicht sagen wollen, daß er keine Rolle spielt.

Wir sind also vor die Notwendigkeit gestellt, uns die Frage vorzulegen, ob nicht die Farbstoffe im Färbebad wie Elektrolyten wirken. Der erste Gedanke an eine Dissoziation der Farbstoffe im Bad rührt von Walker und Appleyard her, welche bei dem vergleichenden Studium der Pikrinsäure und ihrer Salze sich sogar mit der Frage beschäftigt haben, ob nicht die Wasserstoffionen eine besondere Rolle spielen. In den letzten Jahren hat Vignon gleichfalls gezeigt, daß die sauren Farbstoffe in Lösung dissoziiert werden. Wir haben gesehen (1. Kapitel), daß die Farbstoffe vollständig den gewöhnlichen Elektrolyten gleichgestellt werden können, und daß sie im allgemeinen nicht der Hydrolyse unterliegen.

Wenn also der Elektrolytzustand eine Rolle bei der Färbung spielt, so müssen wir als erste Bedingung bei den Farbstoffelektrolyten dieselben Kennzeichen wiederfinden wie bei den eigentlichen

Digitized by Google

Elektrolyten. Nun haben wir gesehen, daß die H-, OH- oder mehrwertigen Ionen der gewöhnlichen Elektrolyten die Wolle viel mehr laden wie die einwertigen Ionen K, Na, Cl z. B. Dieser Steigerung der Ladung entspricht auch eine stärkere Adsorbierung des Farbstoffes.

Fixierung der verschiedenen Derivate desselben Farbstoffes.[1])

Wenn der oben gemachte Schluß richtig ist und die Farbstoffe sich im Färbebad wie Elektrolyten verhalten, so müssen wir unbedingt Unterschiede in der Fixierung der verschiedenen Derivate desselben Farbstoffes finden. Man kann vorhersehen, daß für denselben sauren Farbstoff das Na-Salz weniger färben wird wie die Mg- oder Ca-Salze (Ionen $Mg++$ oder $Ca++$) und diese weniger wie das Al-Salz (Ion $Al+++$) oder die freie Säure (Wasserstoffionen).

Im Falle eines basischen Farbstoffes wird das Chlorhydrat weniger dunkle Färbungen ergeben wie das Sulfat (Ionen $SO_4=$) und dieses weniger dunkle wie das Phosphat (Ionen $PO_4=$) und das entsprechende Hydrat (Hydroxylionen).

Wir haben versucht, diese Deduktionen experimentell zu bestätigen. Zu dem Zweck haben wir unter denselben Bedingungen eine bestimmte Menge Wolle in Bädern zusammengebracht mit äquivalenten Mengen von Derivaten derselben Farbstoffe. Die verwendeten Farbstoffe waren:

Natriumsalz des Kristallponceaus, $C_{10}H_7NNC_{10}H_4OH \cdot (SO_3Na)^2$, reines durch Kristallisierung erhaltenes Produkt. Das verwendete Produkt enthält 19,17 % Wasser bei 100°; wir haben eine $^1/_{100}$ n-Lösung desselben mit 2,51 g trockenen Salzes a. d. L. hergestellt und eine andere Lösung, $^1/_{500}$ n, um mit dem Magnesiumsalz, das sehr wenig löslich ist, zu vergleichen.

Magnesiumsalz des Kristallponceaus, $C_{10}H_7NNC_{10}H_4OH \cdot (SO_3)^2$ Mg, durch doppelte Fällung mit Magnesiumchlorid erhalten, kleine grüngelbe Kristalle mit Goldreflexen. Wasser bei 100°: 15,0 %. Sehr wenig lösliches Salz, man stellt eine $^1/_{500}$ n-Lösung mit 0,48 g trockenen Salzes a. d. L. her.

Aluminiumsalz des Kristallponceaus. Produkt erhalten durch Zusatz von reinem wasserhaltigem Aluminiumoxyd, das frei von Ammoniak ist, zu der kochenden Lösung der freien Säure des Kristallponceaus. Das Produkt wurde filtriert und verdampft. Rotes Pulver mit grünen Goldreflexen, im Wasser sehr löslich, Gehalt an Wasser

[1]) L. Pelet und N. Andersen, Koll.-Zeitschr. 3, 206 (1908).

Digitized by Google

19,4 %. Man stellt eine $^1/_{100}$ n- und eine $^1/_{500}$ n-Lösung her. Das Produkt wurde nicht analysiert, es scheint ein saures Aluminiumsalz zu sein[1]).

Freie Säure des Kristallponceaus. Na-Salz durch Bleinitrat zerlegt, bildet ein pulveriges dunkelrotes Bleisalz. Der Niederschlag, sorgfältig gewaschen, in einer großen Menge kochenden Wassers aufgelöst, wird durch die genau nötige Menge Schwefelsäure zerlegt. Das Bleisulfat wird filtriert und die verdampfte freie Säure in Lösung gibt ein rotes Pulver mit Goldreflexen. Um dieses Produkt zu reinigen, löst man es in Azeton auf, worauf man es durch Zusatz des doppelten Volumens Äther auskristallisieren läßt. Sisley[2]) hat die Löslichkeit dieses Produktes bestimmt: 209,6 g a. d. L. Bei 100° getrocknet verliert es 12,12 % Wasser, man stellt eine $^1/_{100}$ n-Lösung mit 2,29 g a. d. L. her.

Natriumsalz des Naphtholgelbs S. Produkt erhalten aus mehreren Kristallisierungen eines schon gereinigten Handelssalzes. 7,65 % Wasser bei 100°, Herstellung einer $^1/_{100}$ n-Lösung mit 1,79 g a. d. L.

Magnesiumsalz des Naphtholgelbs S hergestellt durch Sättigung der freien Säure des Naphtholgelbs mit Magnesiumhydrat. Sehr löslich in Wasser, kristallisiert schwer, 20,02 % Wasser bei 100°, Herstellung einer $^1/_{100}$ n-Lösung mit 1,68 g trockenen Salzes a. d. L.

Säure des Naphtholgelbs S, nach dem Knechtschen Verfahren[3]) durch Kristallisierung in warmer konzentrierter Salzsäure hergestellt und durch Kristallisierung nochmals gereinigt. 17,7 % Wasser bei 100°. Herstellung einer $^1/_{100}$ n-Lösung mit 1,57 g a. d. L.

Rosanilinchlorid $C_{20}H_{20}N_3Cl$. Diamantfuchsin aus dem Handel, durch Umkristallisieren gereinigt, verliert bei 100° 17,7 % Wasser; $^1/_{500}$ n-Lösung mit 0,8345 g trockenen Fuchsins a. d. L.

Rosanilinsulfat, durch Zerlegen des vorhergehenden Produktes vermittels einer genau berechneten Menge Silbersulfat erhalten.

[1]) Durch spätere Untersuchungen wurde diese Vermutung bestätigt (siehe letztes Kapitel). Es geht daraus hervor, daß die Eigenschaften des Salzes sowohl auf das Vorhandensein der Aluminiumionen wie der Wasserstoffionen zurückgeführt werden können.

Dagegen zeigen Untersuchungen mit reinem Aluminiumsalz des Ponceaus, daß dieser Farbstoff stärker färbt als Mg- oder Na-Salz (siehe Seite 109).

[2]) P. Sisley, Bull. Soc. chim. Paris, p. 1909 (1902).

[3]) E. Knecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2029.

Digitized by Google

Wenig lösliches Produkt, bildet dem Chlorid ähnliche Kristalle. Bei 100° getrocknet, verliert es 10,9 % seines Gewichts. Herstellung einer $^1/_{500}$ n-Lösung mit 0,875 g a. d. L.

Tolusafraninchlorid $C_{20}H_{19}N_4Cl$, Handelsprodukt, durch wiederholte Kristallisierungen gereinigt, $^1/_{200}$ n-Lösung mit 1,7525 g a. d. L.

Tolusafraninsulfat, erhalten aus der Einwirkung von Silbersulfat auf die berechnete Menge Tolusafraninchlorid. Dunkelgrünes kristallinisches Pulver, bei 100° 12,2 % Wasser abgebend. Herstellung einer $^1/_{200}$ n-Lösung mit 1,825 g trockenen Salzes a. d. L.

Tolusafraninphosphat, äquivalente Mengen von Tolusafraninbase in Phosphorsäure aufgelöst, um das neutrale Salz zu bilden. Lösung enthält 1,66 g Tolusafraninbase a. d. L., was einer $^1/_{200}$ n-Lösung entspricht.

Tolusafraninbase durch doppelte Zerlegung von Tolusafraninsulfat durch Bariumhydrat in genau nötiger Menge erhalten. Filtriert und verdampft gibt es ein dunkelgrünes Pulver mit metallischen Reflexen. 15,2 % Wasser bei 100°. Herstellung einer $^1/_{200}$ n-Lösung mit 1,66 g trockener Substanz a. d. L.

In Anbetracht der Herstellungsmethoden der beiden letzten Produkte sowie des Aluminiumsalzes des Ponceaus kann man diese Körper nicht als ganz rein ansehen. Vermittelst der äquivalenten Lösungen dieser verschiedenen Farbstoffe haben wir unter möglichst identischen Bedingungen Färbungsversuche auf Wolle bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

Die genau gewogenen Textilmengen wurden mit der Farbstofflösung während vier Tagen in Berührung gehalten bei 17°. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Fasern aus dem Bad genommen und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr gefärbt war. Der im Bad gebliebene Farbstoff wurde durch das Kolorimeter oder volumetrisch bestimmt. Die volumetrische Bestimmung, welche gute Resultate ergibt, wenn es sich darum handelt, den reinen Farbstoff im Natriumsalzzustand (für die sauren Farbstoffe) oder im Chloridzustand (für die basischen Farbstoffe) zu bestimmen, führt hier, wie bei Vorhandensein von verschiedenen Elektrolyten, zu weniger genauen Ergebnissen. Das Kolorimeter gibt aber noch ungewissere Resultate, sowohl wegen der Unterschiede der Nuancen, als auch wegen der Schwierigkeit der Messungen.

Digitized by Google

Kurz, die durch unsere Bestimmungen gelieferten Aufschlüsse können nur als angenähert betrachtet werden; von Wichtigkeit ist jedoch der Umstand, daß die volumetrischen und kolorimetrischen Bestimmungen Resultate gleicher Ordnung und gleichen Sinnes ergeben und daß sie durch die Nuancen der Wollen kontrolliert werden.

Das ist tatsächlich der Fall mit unseren Ergebnissen; die Resultate sind sehr deutlich für die sauren Farbstoffe, und man bemerkt einen großen Unterschied zwischen den Nuancen der mit Derivaten desselben Farbstoffes gefärbten Wollen. Für die basischen Farbstoffe ist der Unterschied weniger groß und auch weniger deutlich, aber das Gesamtresultat wird dadurch nicht beeinträchtigt[1]).

Die in den nachfolgenden Tabellen angeführten Mengen sind in Milligrammen der freien Säure für die sauren und der entsprechenden Base für die basischen Farbstoffe ausgedrückt.

I. Serie. Dreimal geseifte Wolle, in fließendem und dann in destilliertem Wasser gewaschen, 12 % Wassergehalt bei 85°. Stränge von 5 g entsprechend 4,4 g trockener Wolle. Jeder Strang wird in ein verschließbares Gefäß gebracht, in dem 200 ccm der nach den oben gemachten Angaben präparierten Farblösung vorhanden sind. Nach fünf Tagen werden die Wollstränge aus dem Bade genommen und reichlich gewaschen, dann an der Luft getrocknet. Der nicht fixierte Farbstoff wurde durch eine $^1/_{4000}$ n-Lösung von Methylenblau titriert.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
Kristallponceau als Säure . .	$\frac{n}{100}$	290
„ „ Na-Salz .	$\frac{n}{100}$	65

II. Serie. Gleiche Versuchsbedingungen wie zuvor, da das Mg-Salz des Kristallponceaus wenig löslich ist, haben wir eine verdünntere Lösung hergestellt.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
Na-Salz des Kristallponceaus .	$\frac{n}{500}$	30
Mg- „ „ „ .	$\frac{n}{500}$	45

[1]) Ein weiterer Beweis wird uns geliefert durch die Methode des kapillaren Aufstiegs, welche zu Resultaten führt, die mit den von der Theorie vorgesehenen übereinstimmen.

Digitized by Google

III. Serie. Volumen des Bades 250 ccm, 5,551 g Wolle, entsprechend 5 g bei 85° getrockneter Wolle, 9,92 % Wasser.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
Kristallponceausäure	$\frac{n}{100}$	138 (125)
Al-Salz des Kristallponceaus .	$\frac{n}{100}$	159 (139)

IV. Serie. Gleiche Bedingungen wie in der vorigen Serie.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
Säure des Kristallponceaus. .	$\frac{n}{500}$	14 (13)
Mg-Salz des „ . .	$\frac{n}{500}$	7,8 (6)
Al-Salz „ „ . .	$\frac{n}{500}$	14,6(21)

Die Zahlen in Parenthese der beiden letzten Serien geben die mit dem Kolorimeter gefundenen Werte an.

V. Serie. Bad von 200 ccm, 5 g sorgfältig gewaschener Wolle mit 12 % hygroskopischem Wasser, entsprechend 4,4 g trockener Wolle.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
Freie Säure des Naphtholgelbs S	$\frac{n}{100}$	205
Na-Salz „ „	$\frac{n}{100}$	35
Mg-Salz „ „	$\frac{n}{100}$	70

Das Naphtholgelb S wurde volumetrisch durch Methylenblau bestimmt.

Die gefärbten Wollen zeigten Nuancen, die den durch die quantitativen Bestimmungen erhaltenen Werten entsprachen. Die mit den freien Säuren und dem Al-Salz des Ponceaus zusammengebrachten Wollen sind am dunkelsten, die mit den Na-Salzen behandelten am hellsten.

Die erhaltenen Resultate bestätigen die von uns aufgestellte Hypothese, daß die einwertigen Na-Kationen die Färbung weniger begünstigen wie die zweiwertigen Mg-Kationen. Das Wasserstoffion

Digitized by Google

folgt bekanntlich nicht der Wertigkeitsregel. Seine Wirkung ist viel stärker.

Die basischen Farbstoffe ergeben folgende Resultate:

VI. Serie. Volumen des Bades 200 ccm, 3,33 g Wolle entsprechend 3 g trockener Wolle.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
Rosanilin-(Fuchsin-)Chlorid .	$\frac{n}{400}$	122
Rosanilin-Sulfat	$\frac{n}{400}$	202

Die Bestimmung wurde lediglich mit dem Kolorimeter vorgenommen.

VII. Serie. Volumen des Bades 200 ccm, 3,33 g Wolle entsprechend 3 g trockener Wolle.

	Gehalt	Fixierte Menge mg
(Tolu)-Safranin-Hydrat	$\frac{n}{200}$	84 (91)
„ „ -Chlorid . . .	$\frac{n}{200}$	58 (69)
„ „ -Sulfat	$\frac{n}{200}$	70 (69)
„ „ -Phosphat. . .	$\frac{n}{200}$	68 (72)

Das Safranin wurde durch Naphtholgelb S titriert, die Zahlen in Parenthese geben die mit dem Kolorimeter erhaltenen Werte an. Man bemerkt, daß die mit dem Phosphat und dem Sulfat des Safranins erhaltenen Werte sich sehr nahekommen; die Farben der Wollen waren jedoch sehr verschieden. Die mit dem Phosphat erhaltenen Färbungen waren viel dunkler als die von dem Sulfat gelieferten.

Was die mit Rosanilinsalzen gefärbten Wollen angeht, so waren die Unterschiede schwach; immerhin konnte ein geübtes Auge sie wahrnehmen. Dagegen waren die Nuancen der Rückstandslösungen von Rosanilinchlorid und -sulfat sehr verschieden, mit bloßem Auge konnte man feststellen, daß die Chloridlösung dunkler war als die Sulfatlösung.

Wir können annehmen, daß die aufgestellte Hypothese also auch für die basischen Farbstoffe bestätigt ist, d. h. das Anion Cl beschleunigt weniger die Färbung als das zweiwertige Anion SO_4 und

Digitized by Google

dieses weniger als das dreiwertige Anion PO_4. Wie zu erwarten war, übt das Hydroxylion eine verhältnismäßig viel stärkere Wirkung aus, als seiner Wertigkeit nach anzunehmen wäre.

Es verhalten sich bei der Färbung die sauren und basischen Farbstoffe wie Elektrolyten, was die von G. Georgievicz, J. Walker, J. Appleyard und L. Vignon ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die elektrolytische Dissoziation der Farbstoffe eine Hauptrolle bei der Färbung spielt.

Wir können jetzt zu erklären versuchen, wie der Farbstoff sich auf der Faser fixiert.

Mechanismus der Fixierung basischer und saurer Farbstoffe auf der Faser.

Der erste, der durch seine Untersuchungen und die daraus gezogenen Schlüsse den Mechanismus der Fixierung der Farbstoffe erkannte, ist P. Heermann[1]), der unter dem Namen der katalytischen, dann der ionetischen Theorie den Vorgang auseinandersetzt. Die Ansichten dieses Autors zu einer Zeit, wo man noch kaum die Erscheinung der Berührungselektrisierung kannte, sind interessant; jedoch befand sich P. Heermann beim Studium der Wirkung der Beizen des Aluminiums, Zinns, Eisens und Chroms auf Seide einem viel komplizierteren Falle gegenüber, als es der der Farbstoffe ist, die wir verwendet haben, zumal er es mit Lösungen hydrolysierter Salze zu tun hatte, häufig bei Vorhandensein von freier Säure, manchmal auch von Oxyden, die sich schon im Kolloidzustand befanden.

H. Freundlich und G. Losev[2]) haben gleichfalls eine Erklärung der Farbstoffixierung gegeben. Die Verfasser nehmen die Hypothese vom Vorhandensein einer Lage von Hydroxylionen auf der Oberfläche der Kohlen an, während ihr gegenüber in der Lösung eine Wasserstoffionschicht die andere Seite der Doppelbelegung ausmacht. Von den Farbsalzen (Kristallviolett) läßt sich mit Sicherheit sagen, daß das Anion Cl sehr schwach adsorbiert wird, stark dagegen das Farbstoffkation. Dies eilt also voraus, trifft an der Oberfläche das Hydroxylion, vereinigt sich mit ihm zur Base oder zu dem unlöslichen Kondensationsprodukt derselben, während das die andere Seite der Doppelbelegung bildende Wasserstoffion mit dem Chlorion in Lösung bleibt.

[1]) P. Heermann, Färber-Ztg. **3, 8, 9, 18, 23** (1903); **5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 21** (1904).

[2]) Dissertation G. Losev, S. 61—70.

Digitized by Google

Der Fall der sauren Farbstoffe wurde weniger von Freundlich und Losev untersucht, immerhin nehmen sie in der Erklärung, die sie geben, an, daß das in neutraler Lösung negativ geladene Adsorbens sich in dem Fall positiv laden muß, damit die Adsorbierung des sauren Farbstoffes vor sich gehen kann.

Die direkten Farbstoffe betreffend, sind dieselben Verfasser der Ansicht, daß man es hier mit einer reinen Adsorbierung zweier Kolloide von entgegengesetzten Zeichen zu tun habe, wobei sie sich auf die Tatsache berufen, daß diese Substanzen Kolloidlösungen bilden. Wir teilen die von Freundlich und Losev für die sauren und basischen Farbstoffe vorgeschlagene Erklärungsweise, und in Anbetracht der neueren Forschungen über den Gegenstand können wir nun versuchen, uns eine einheitliche Vorstellung von der Art und Weise zu machen, wie sich die sauren oder basischen löslichen Farbstoffe auf der Faser fixieren.

Nehmen wir einen Farbstoff in Lösung an. Er befindet sich in der Lösung im Molekularzustand; für gewisse Farbstoffe können die Moleküle aneinander gebunden sein und die Form amikronischer oder ultramikroskopischer Micellen annehmen. Ein Teil des aufgelösten Farbstoffes ist auch in seine beiden Ionen dissoziiert. Wir wollen die sauren Farbstoffe durch $A - \overset{+}{m}$ und die basischen Farbstoffe durch $B - x$ darstellen, wo A und B die organischen Ionen und m und x die anorganischen Ionen bezeichnen (in der Regel Cl für die basischen und Na für die sauren Farbstoffe). Die anorganischen Ionen, deren Atomgewicht 35,5 für Chlor und 23 für Natron ist, sind sehr klein im Vergleich zum organischen Ion, dessen Molekulargewicht ca. 300 für die üblichen Farbstoffe, also sehr hoch ist. Die Ionen der Farbstoffe sind demnach disparat, d. h. von sehr verschiedener Größe, etwa im Verhältnis von 1 zu 10.

Diese Tatsache ist wichtig, sie erlaubt uns nämlich die Wirkung der Farbstoffe als der der Säuren und der Basen analog zu betrachten. Bei Gelegenheit der Beobachtung, daß Säuren und Basen (Wassertoff- und Hydroxylionen) eine bedeutende Rolle bei den Erscheinungen der Berührungselektrisierung spielen, stellt J. Perrin folgende Hypothese auf: Die Wasserstoff- und Hydroxylionen sind sehr klein und infolgedessen sehr beweglich im Vergleich zu den anderen Ionen, in deren Gegenwart sie sich befinden. Diese Kleinheit und Beweglichkeit macht es ihnen möglich, sich mehr der großen Wand zu nähern und sie durch Berührung zu elektrisieren.

Digitized by Google

Diese Hypothese rechtfertigt sich durch die uns bekannten Erscheinungen der elektrischen Kataphorese, sowie auch durch die Tatsache, daß gewisse Ionen imstande sind, sich mit dem Solvens zu verbinden, indem sie Solvate bilden. Die von uns bezüglich der Farbstoffe aufgestellte Hypothese ermöglicht es, die Rolle der anorganischen Ionen zu begreifen. Da dieselben kleiner und beweglicher sind, nähern sie sich der Faser mehr und geben derselben eine entsprechende Ladung. Man versteht also, daß die Faser ihr Zeichen ändern oder je nach Umständen ihre Ladung vermehren oder vermindern kann. Da diese Ladung das entgegengesetzte Zeichen hat wie das organische Ion des Farbstoffes, so zieht die Faser das Farbstoffion an und beschleunigt die Fixierung durch eine Art kolloider Flockenbildung. Diese Flockenbildung wäre dann, zum Teil wenigstens, durch die Faser hervorgerufen.

Die ins Wasser getauchte Faser wäre im allgemeinen negativ geladen. Um auf eine befriedigende Weise die Fixierung der basischen Farbstoffe zu erklären, bei der man konstatiert, daß das saure Radikal im Bade bleibt, sind wir gezwungen, da keine Hydrolyse stattfindet, die doppelte Schicht von Wasserstoff- und Hydroxylionen dazwischentreten zu lassen, deren Vorhandensein an der Berührungsoberfläche ins Wasser getauchter fester Körper von Helmholtz, G. Quincke, J. Perrin und A. Pellat angenommen wurde.

Bei den basischen Farbstoffen $B-x$ würde also das anorganische Anion der Faser eine größere negative Ladung als die natürliche geben, welche die Faser besitzt, wenn man sie in destilliertes Wasser taucht. Diese Ladung ruft die Fixierung des Kations hervor, welches sich mit der Schicht von OH-Ionen vereinigt, um die Farbbase zu bilden, die auf der Faser fixiert bleibt, während das Anion Cl sich mit den Wasserstoffionen der doppelten Schicht verbindet, um die entsprechende Säure zu bilden, die man in dem Bade wiederfindet. Man weiß tatsächlich, daß sich das Chlor der basischen Farbstoffe vollständig im Bade wiederfindet. Freundlich, der kalt mit reinen Adsorbenten gearbeitet hat, nimmt an, daß sie sich als Salzsäure im Bade befinden. Andere Verfasser, die gleichfalls das Vorhandensein des Ions Cl wahrgenommen haben, finden, daß es im neutralisierten Bade ist.

Einige Forscher, E. Knecht, W. Suida, R. Gnehm und Rötheli, haben vermutet, daß die Salzsäure durch albuminoide oder ammoniakale Substanzen neutralisiert wird, die von der Zersetzung der Wolle herrühren sollen. Wir glauben, daß es gleichfalls möglich ist, daß

Digitized by Google

die anorganischen Substanzen, die sich stets im Adsorbens befinden, die basische Substanz liefern, welche die Salzsäure neutralisiert. So kann z. B. bei gut mit Seife gewaschener Wolle, die wegen des adsorbierten NaOH stark negativ geworden ist, der letztere Körper die Neutralisierung der Säure erklären. Die eine dieser Hypothesen schließt übrigens die andere nicht aus, solange eine experimentelle Bestätigung nicht erfolgt ist[1]).

Die Beigabe von Elektrolyten zum Färbebad wird eine Vermehrung oder Verminderung der Ladung der Faser und infolgedessen der Menge fixierten Farbstoffes zur Folge haben. Diese Wirkung schwankt, wie wir gezeigt haben, und Körper wie NaOH, Na_2SO_4, Na_3PO_4 usw. werden eine Vermehrung der Färbung bewirken; dagegen werden $BaCl_2$, $AlCl_3$ usw. sie verzögern. Wenn man, wie wir es für mit Methylenblau gefärbte Kieselsäure getan haben, den adsorbierten Farbstoff durch Alkohol ausscheidet, so findet man ein Produkt wieder, das mit der betrachteten Farbbase identisch ist. Es scheint keine Kondensierung an der Oberfläche stattzufinden, die Anziehung des Adsorbens für den Farbstoff ist stärker in den Färbungsschichten, die unmittelbar mit dem Adsorbens in Berührung sind; diese Anziehung nimmt progressiv ab in den äußeren Schichten, so daß die äußerste Schicht sich im Gleichgewicht zwischen dem Adsorbens einerseits und dem Farbbad andererseits befindet.

Bei den sauren Farbstoffen wird die Ladung der Fasern, die in reinem Wasser negativ ist, infolge der Wirkung des anorganischen Kations sich vermindern und dann, wenn das Kation in genügender Menge vorhanden ist, positiv werden. Die Ladung ändert sich mit der Natur des Kations, indem die Wasserstoffionen oder die mehrwertigen Ionen eine stärkere Wirkung als die einwertigen haben.

Das organische Anion wird angezogen und setzt sich sozusagen auf die durch die anorganischen Ionen gebeizte Faser. Die dem Färbebad beigegebenen Elektrolyten wirken durch ihre Ionen auf

---

[1]) H. Freundlich und W. Neumann (Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538, Über die Adsorption von Farbstoffen) haben neuerdings die Adsorption der basischen Farbstoffe durch Blutkohle genau studiert. Sie haben dargetan, daß die Trennung der beiden Ionen allgemein zutrifft, und daß das Chlorion vollständig im Bade bleibt. Ihre Untersuchungen führen sie auch zu der Annahme der Möglichkeit von Reaktionen zwischen der adsorbierten Substanz und den zuvor adsorbierten Körpern.

Digitized by Google

eine Änderung der Ladung der Faser und infolgedessen ihres Adsorptionsvermögens hin. Die Elektrolyten wie HCl, $BaCl_2$ und alle metallischen Salze vermehren und erleichtern die Fixierung der sauren Farbstoffe (Beizung); dagegen machen NaOH, Na_2SO_4, Na_3PO_4 die Färbung schwierig.

Im Gegensatz zu den Vorgängen bei basischen Farbstoffen, wo der anorganische Teil des Farbstoffes im Bade bleibt, wird das Molekül des sauren Farbstoffes vollständig adsorbiert, wie H. Freundlich und G. Losev sowie R. Gnehm und Rötheli dargetan haben. Dieser Unterschied im Verhalten beider Gruppen bleibt für den Augenblick noch unerklärt.

Es ist kaum nötig zu bemerken, daß die Theorie des Färbungsmechanismus nicht nur auf die Farbstoffe, sondern auch auf andere Substanzen von einer den Elektrolyten mit disparaten Ionen verwandten Natur anwendbar ist. Speziell der Beizprozeß gehört hierher, immerhin wird man Unterschiede feststellen, die unter anderem von der Hydrolyse herrühren, der fortgesetzt die als Beizmittel verwendeten Salze ausgesetzt sind. Es ist möglich, daß man andere Salze oder sonstige Substanzen findet, seien sie organischer oder anorganischer Natur, die denselben Charakter tragen. Wir haben in dieser Hinsicht die komplexen Kobalt- und Chromsalze (Kobaltiaken und Chromiaken) von A. Werner und Pfeiffer angeführt, welche Elektrolyte mit ungleichen Ionen vorstellen und gleichfalls imstande sind, sich auf Fasern zu fixieren.

Das wäre also, in großen Umrissen wenigstens, die Art der Fixierung der Farbstoffe auf der Faser. Wir werden bei der Erörterung der Wirkungen der Berührungselektrisierung einige Tatsachen näher prüfen, welche zur experimentellen Bestätigung dieser Interpretierung dienen können, halten es aber für nötig, die Beziehungen zwischen der Adsorption und der Berührungselektrisierung zuvor zu studieren, was im folgenden Kapitel geschehen soll.

Digitized by Google

Viertes Kapitel.

Beziehungen zwischen Adsorption und Berührungselektrisierung. Der kapillare Aufstieg.

Wir haben bis jetzt zwei Seiten des Färbungsproblems kennen gelernt: die Adsorption, welche in Erscheinung tritt, wenn man bei verschiedenen Konzentrationen in neutralem Milieu arbeitet, und die Berührungselektrisierung, der man jedesmal beim Studium der Wirkung von Elektrolyten begegnet. Dem Anscheine nach sind diese Erscheinungen verschieden, aber wenn man sich vergegenwärtigt, was wir im Kapitel über die Adsorption gesagt haben, daß nämlich die Änderungen der Oberflächenspannung an der festflüssigen Trennungsoberfläche eine Änderung des Spannungsunterschieds bei der Berührung herbeiführen, so drängt sich die Vermutung auf, daß ein Zusammenhang zwischen der Adsorption und der Berührungselektrisierung besteht, und es scheint uns nützlich, diese Beziehungen, soweit dabei die Färbung in Frage kommt, darzutun. Wir können einen Demonstrationsversuch unternehmen, indem wir einerseits die Wirkung der Elektrolyten bei der Adsorption studieren, andererseits die Ergebnisse einiger Untersuchungen über Kapillaraufstieg prüfen. Der Kapillaraufstieg, der zwar keine genaue Methode bietet, hat den Vorteil, sehr nützliche Aufschlüsse zu geben. Er hat uns beständig bei dem Studium der Adsorption der Farbstoffe geleitet.

Adsorptionen von Farbstoffen in Gegenwart von Elektrolyten.

In dieser Versuchsreihe haben wir adsorbierende Körper, Wolle und Entfärbungskohle in Gegenwart von Methylenblau- oder Kristallponceaulösungen bei verschiedenen Konzentrationen möglichst identischen Bedingungen unterworfen. Jeder Versuchsreihe

Digitized by Google

wurde eine konstante Menge eines passend gewählten Elektrolyts beigegeben, um seine Wirkung auf die Adsorption zu studieren.

I.

Wolle und Methylenblau in Gegenwart von Säure oder Base[1]). Die Menge Wolle wurde von einem Versuch zum andern wegen der sehr ungleichen Adsorption geändert; wir waren nämlich wegen Vorhandenseins von Ätznatron gezwungen, die Menge der verwendeten Wolle zu vermindern, da sonst der Farbstoff fast vollständig adsorbiert worden wäre. Volumen der Farblösung 200 ccm.

Konzentration des Methylenblaus	a Probereihe ohne Zusatz (3 g Wolle) Adsorb. Methylenblau mg	b Bad mit Zusatz von 2 ccm HCl $\frac{n}{10}$ (3 g Wolle) Adsorb. Methylenblau mg
0,5	98	81,9
1	132	102,5
2	145	109,1
3	143	114,0
3,5	159	118,7
4	160	119,0

Konzentration des Methylenblaus	c Zusatz zum Bad von 2 ccm NaOH $\frac{n}{10}$ (2 g Wolle) Adsorb. Methylenblau mg	d Zusatz zum Bad von 3 ccm NaOH $\frac{n}{10}$ (2 g Wolle) Adsorb. Methylenblau mg
0,5	98	98 †
1	110	146
2	127	151
3	133,9	152
4	142,1	156

Bei dem † markierten Ergebnis war der Farbstoff ganz adsorbiert worden. Wenn wir die Werte der Reihen a, b, c auf 1 g Wolle reduzieren, so finden wir:

[1]) B. Beccari, Dissertation (Lausanne 1908).

Digitized by Google

	Konzentration des Methylenblaus					
	0,5	1	2	3	3,5	4 ‰
	mg Blau, adsorbiert per Gramm Wolle					
In saurem Bad 2 ccm HCl .	27,3	34	36,7	38	39,5	39,6
In neutralem Bad	33	44	48	48	53	53,1
In basischem Bad 2 ccm NaOH	49	55	63,5	66,9	—	71

Diese Resultate sind graphisch dargestellt in nachstehender Figur:

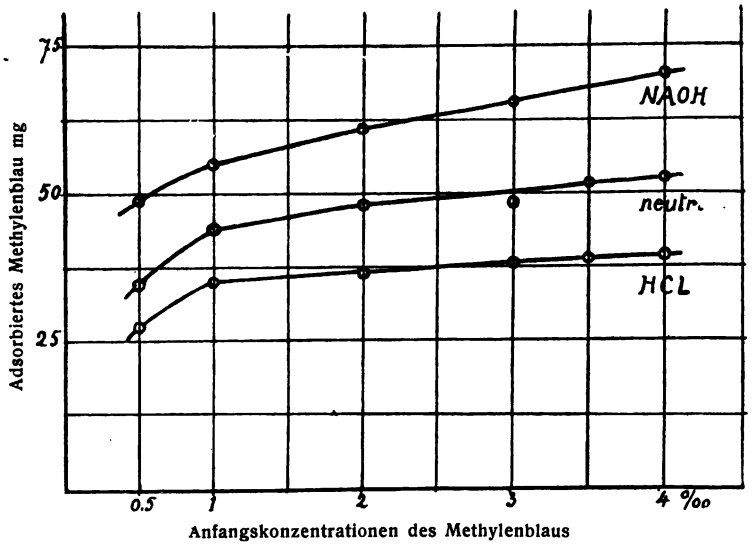


Fig. 5.

In dieser graphischen Darstellung stellen die Abszissen die Anfangskonzentrationen K dar.

II.

Wolle, Methylenblau und Salze. Die verwendeten Salze sind Natriumsulfat und Natriumphosphat, Volumen des Bades 100 ccm Lösung von Methylenblau, 1 g Wolle.

Konzentration des Methylenblaus ‰	Anzeiger-versuch	Zusatz von 0,06 Na_2SO_4	Zusatz von 0,06 Na_2HPO_4
		Adsorbiertes Blau in mg	
1	35	45,6	81,1
2	40	52,2	91,3
3	43	56,2	95,6
4	47	59,4	98,6

Digitized by Google

Diese Werte sind graphisch in folgender Figur dargestellt:

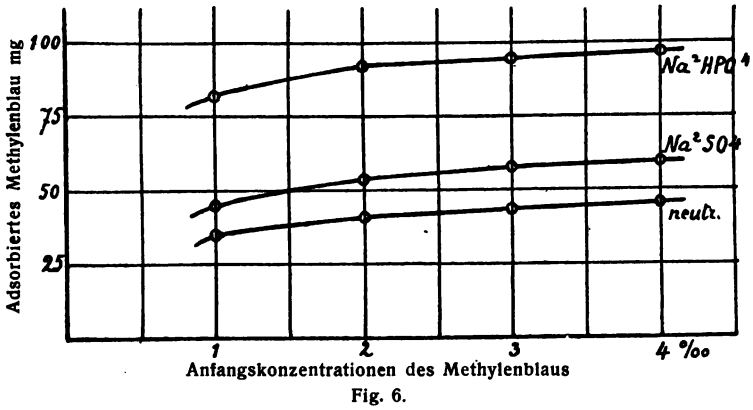


Fig. 6.

III.

Wolle und Kristallponceau in Gegenwart von Schwefelsäure und Natriumsulfat. Da das Kristallponceau sich in schwächerer Menge fixiert, haben wir 5 g Wolle genommen. Dauer 5 Tage bei 17°. Volumen des Bades 200 ccm.

Konzentration des Kristallponceaus	Kristallponceaulösung unter Zusatz von a: 3 ccm H_2SO_4 $\frac{n}{10}$	b: ohne Zusatz	c: 0,12 g anhydr. Na_2SO_4
‰	Adsorbiertes Kristallponceau mg		
1	65	41,7	36,2
2	113	62,8	59,8
3	150,2	76,5	64,0
4	178	86,5	70,8

Das nachstehende Diagramm stellt die erhaltenen Werte graphisch dar:

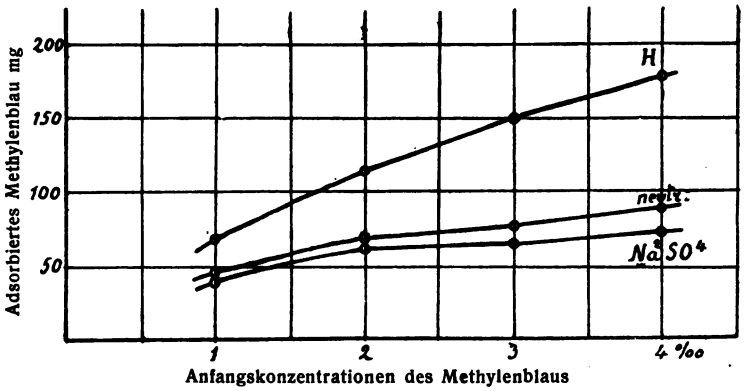


Fig. 7.

Digitized by Google

Die obere Kurve stellt die in Gegenwart von Schwefelsäure erhaltenen Resultate dar.

IV.

Eine analoge Serie wurde mit Blutkohle und Kristallponceau in Gegenwart von Salzsäure und Natriumsulfat ausgeführt; 0,25 g Blutkohle, 5 Tage, 17°, Volumen 200 ccm.

	Kristallponceau	
Konzentration des Kristallponceaus	Zusatz von 3 ccm HCl $\frac{n}{10}$	Zusatz von 0,12 g anhydr. Na_2SO_4
‰	Adsorbiertes Ponceau in mg	
1	89,7	83
2	118	106,3
3	146	135
4	182	164

Diese Untersuchungen zeigen, daß die Adsorption und die Berührungselektrisierung in sehr engen Beziehungen zueinander stehen. Der Zusatz von Elektrolyten in konstanter Menge hat zur einzigen Wirkung eine Vermehrung oder Verminderung der Adsorption.

Die graphischen Darstellungen sind sehr typisch. Die Adsorptionskurve ändert ihre Lage parallel zu sich selbst. Die aktiven Ionen mit entgegengesetztem Zeichen vermehren die Adsorption, während aktive Ionen mit demselben Zeichen sie vermindern. Diese Wirkung ist der Konzentration der betrachteten Ionen proportional.

Die annäherungsweise Bestimmung genügt, um uns eine Vorstellung vom allgemeinen Verlauf der Erscheinung zu ermöglichen. Es wäre interessant gewesen, für jeden Fall die Werte von m und β aus den Adsorptionskurven zu errechnen. Diese Rechnung ergibt wegen der Versuchsfehler, die bei diesen ersten Bestimmungen in Gegenwart von Salzen immer möglich sind, keine Resultate, aus denen man Schlüsse auf die Adsorption ziehen könnte. Auch ist die Zahl der Untersuchungen noch zu beschränkt.

Der kapillare Aufstieg.

Der kapillare Aufstieg hat schon eine große Anzahl von Verfassern beschäftigt. Die vollständigste Studie über diesen Gegenstand verdanken wir F. Goppelsröder[1]), der selbst zur Beschäf-

[1]) F. Goppelsröder, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel, und Koll.-Zeitschr. **4**, **5** und **6** (1909 und 1910).

Digitized by Google

tigung mit dieser Frage durch eine Arbeit Schönbeins, betitelt „Über einige durch Haarröhrchenanziehung des Papieres hervorgebrachte Trennungsmittel" angeregt wurde. Die Arbeiten Goppelsröders sind in den „Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel" veröffentlicht worden. Er benützt das Verfahren des kapillaren Aufstiegs zur Bestimmung der Natur einer Mischung von Färbebestandteilen.

Die Untersuchungen Goppelsröders erstrecken sich auf eine große Zahl von Lösungen organischer wie anorganischer Stoffe. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind von Wo. Ostwald [1]) analysiert worden.

Nach diesem Gelehrten wird die Geschwindigkeit des Kapillaraufstiegs einer Flüssigkeit in Filtrierpapierstreifen ausgedrückt durch die Formel:

$$S = K \cdot t^m,$$

wo S die Aufstiegshöhe, t die Zeit vorstellt, und K und m Konstanten sind. Wo. Ostwald weist die Richtigkeit des Gesetzes für eine große Zahl von Fällen nach. In einer neueren Studie benutzt Holmgreen [2]) den Aufstieg zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes der Lösung.

Bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über die Farbstoffe führen E. Knecht [3]), W. Bayliss [4]), H. Freundlich und G. Losev einige Beobachtungen über kapillaren Aufstieg an, und V. Teague und B. H. Buxton [5]) haben bei den Veröffentlichungen ihrer Untersuchungen über Kolloideigenschaften der Farbstoffe die interessanten Ergebnisse diesbezüglicher Wahrnehmungen bekannt gemacht. Alle diese Autoren haben außerdem erwähnt, daß enge Beziehungen zwischen dem kapillaren Aufstieg und der Adsorption bestehen.

Die von uns verwendete Methode ist die gleiche, die schon F. Goppelsröder angewendet hat. Sie besteht darin, das Ende eines Papierstreifens oder eines Gewebes in ein bestimmtes Volumen Farblösung zu tauchen und die Höhe des Aufstiegs des Farbstoffes wie des Lösungsstoffes zu notieren.

Wir haben Streifen aus Filtrierpapier, Leinen, Wollflanell und Seidenzeug hergestellt. Diese Streifen von gleicher Breite (1 cm)

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **2**, Suppl. S. 20 (1908).
[2]) I. Holmgreen, Chem. Zentralbl. **1**, 55 (1909).
[3]) E. Knecht, Lehnes Färberzeitung, S. 60 (1899).
[4]) W. Bayliss, The Biochemical Journ. **1**, 175 (1906).
[5]) O. Teague und B. H. Buxton, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 480 (1907).

Digitized by Google

wurden auf gleiche Längen (10 mm) in eine Lösung von 50 ccm Farbstoff bei von $^1/_{1000}$ bis zu $^5/_{1000}$ wechselnder Konzentration getaucht.

Die Farblösung und der Streifen wurden in einem Zylinder von 25—30 cm Höhe untergebracht, der am oberen Ende verschlossen wurde. Unsere Versuche dauerten, wo nichts anderes angegeben ist, drei Stunden.

Die Methode des kapillaren Aufstiegs ergibt häufig schwankende Resultate, die auf mancherlei Ursachen zurückzuführen sind, welche von der Natur des Textilbandes, von der Dichtigkeit usw. abhängen. Wir haben, soweit es möglich war, stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten gesucht, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Die ersten Versuchsserien hatten den Zweck, uns in allgemeiner Weise über den Aufstieg der Farbstoffe zu orientieren[1]).

I. Einfluß der Breite der Filtrierpapierstreifen.

Breite des Streifens . . mm	5	10	20	30	40	50
Methylenblau 1 ‰	Aufstieg in Millimetern					
Aufstieg des Farbstoffes. .	54	55	53	53	53	50
Aufstieg des Wassers . . .	244	215	231	231	230	233
Methylenblau 2 ‰						
Aufstieg des Farbstoffes. .	78	80	83	82	84	88
Aufstieg des Wassers . . .	220	220	236	228	239	236
Kristallponceau 1 ‰						
Aufstieg des Farbstoffes. .	178	180	190	192	200	200
Aufstieg des Wassers . . .	218	220	231	218	220	229
Kristallponceau 2 ‰						
Aufstieg des Farbstoffes. .	188	190	196	192	200	201
Aufstieg des Wassers . . .	224	224	228	220	230	231

Die Länge des Papiers hat keinen deutlich erkennbaren Einfluß, doch ist eine Neigung zur Steigerung des Aufstieges bei Verwendung von breiterem Papier vorhanden. Die Dauer der Aufstiegsversuche hat dagegen einen größeren Einfluß, wie die Resultate der folgenden Serie erkennen lassen.

[1]) Untersuchungen von L. Pelet-Jolivet mit E. Pfeffer und Ch. Jess, Koll.-Zeitschr. 3, 280 (1908) und 5, 238 (1909).

Digitized by Google

II.

Dauer des Versuchs Stunden	½	1	2	4	6
Methylenblau 1 ‰	Aufstieg in Millimetern				
Aufstieg des Farbstoffes . .	20	24	30	42	47
Aufstieg des Wassers . . .	88	107	152	185	215
Methylenblau 2 ‰					
Aufstieg des Farbstoffes . .	24	32	49	65	79
Aufstieg des Wassers . . .	83	103	152	185	215
Kristallponceau 1 ‰					
Aufstieg des Farbstoffes . .	76	103	121	156	186
Aufstieg des Wassers . . .	91	114	148	195	230
Kristallponceau 2 ‰					
Aufstieg des Farbstoffes . .	66	102	124	153	187
Aufstieg des Wassers . . .	79	114	154	195	230

Die Dauer des Aufstiegs hat einen großen Einfluß, dagegen übt die Änderung der Eintauchungslänge des Streifens keine besonders starke Wirkung beim Ponceau aus; sie ist dagegen erkennbar beim Methylenblau, wie die folgenden Werte bezeugen.

III. Einfluß der Eintauchungslänge des Filtrierpapierstreifens.

Eintauchtiefe des Filtrierpapierstreifens . . . . . mm	3	5	10	15	20
Methylenblau 1 ‰	Aufstieg in Millimetern				
Aufstieg des Farbstoffes . .	25	30	34	40	43
Aufstieg des Wassers . . .	173	174	180	186	178
Methylenblau 2 ‰					
Aufstieg des Farbstoffes . .	40	44	49	55	62
Aufstieg des Wassers . . .	170	173	168	190	178
Kristallponceau 1 ‰					
Aufstieg des Farbstoffes . .	152	147	148	155	153
Aufstieg des Wassers . . .	189	183	186	191	187
Kristallponceau 2 ‰					
Aufstieg des Farbstoffes . .	150	154	140	146	150
Aufstieg des Wassers . . .	191	196	180	182	152

Digitized by Google

Der Einfluß der Temperatur scheint bei den Farbstoffen ganz bedeutend zu sein; wir haben einige Versuche ausgeführt, aber die vorgenommenen Messungen sind wenig genau wegen der auftretenden Verdampfungserscheinungen und der Versuchsschwierigkeiten.

IV. Einfluß der Temperatur.

	Temperatur	einprozentige Lösungen von	
		Methylenblau	Kristallponceau
		Aufstieg in Millimetern	
Leinen	18°	38	131
	40°	35	71
	80°	34	71
Wolle	18°	15	145
	40°	9	65
	80°	8	42
Seide	18°	8	57
	40°	10	55
	80°	9	48

Eine Erhöhung der Temperatur des Bades scheint die Aufstiegshöhe zu vermindern; dieses Ergebnis muß mit den Adsorptionsversuchen bei verschiedener Temperatur verglichen werden, wo sich bei höherer Temperatur eine vermehrte Adsorption der Farbstoffe ergibt.

Um die der verwendeten Methode anhaftenden Fehler zu vermeiden, haben wir die folgende Serie mit vielen Farbstoffen bei fünf verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Indem man das Mittel der Ergebnisse nahm, wurde der mögliche Fehler vermindert.

Die verwendeten Farbstoffe waren Handelsprodukte; manche waren rein, andere enthielten noch Unreinheiten, die von der Fabrikation herrührten. Die von uns gewählten Farbstoffe gehören allen wichtigen Chromogengruppen an und haben mehr oder weniger ausgesprochenen sauren oder basischen Charakter.

Digitized by Google

V. Kapillarer Aufstieg verschiedener Farblösungen in Filtrierpapierstreifen

	Farbstoff	Lösungen 1‰	2‰	3‰	4‰	5‰	Mittlerer Aufstieg des Farbstoffes mm	Mittlerer Aufstieg des Wassers mm
		Aufstieg in Millimetern						
	1. Gruppe:							
Farbbasen	Fuchsin	14	24	32	44	51	33	181
	Vesuvin	21	31	36	40	43	34	198
	Chrysoidin	20	38	40	53	61	42	193
	Safranin	31	37	49	50	67	47	189
	Kristallviolett	23	44	60	63	75	53	191
	Nachtblau	30	42	52	71	73	54	192
	Malachitgrün	35	52	57	78	80	60	189
	Methylenblau	40	70	74	78	91	73	164
	2. Gruppe:							
Phthaleine	Rhodamin 6 G	35	49	67	78	88	63	193
	Rhodamin G	52	69	83	84	95	77	183
	Rose Bengal extra	112	115	118	117	110	114	185
	Rhodamin B	94	97	122	135	144	114	188
	Eosin A	115	113	117	130	132	121	189
	Fluoreszein	150	140	162	140	153	149	182
	3. Gruppe:							
Farbsäuren	Pikrinsäure	176	149	148	165	167	161	187
	Pikrinsaures Natrium	165	167	172	169	177	170	190
	Pikrinsaures Ammoniak	165	171	163	150	165	163	187
	Indigkarmin	147	159	162	160	178	161	194
	Lichtgrün SF bläulich	200	190	199	216	190	199	201
	Orange G	182	182	177	165	177	176	192
	Kristallponceau	153	160	165	154	170	160	193
	Naphtholgelb S	165	160	165	160	153	160	190
	Biebricherscharlach	164	161	150	155	160	158	186
	Helvetiablau	184	187	168	178	172	179	190
	Alkaliblau	142	135	140	137	150	141	184
	Chromazonrot	135	124	133	133	143	133	183
	Orange II	114	122	123	138	146	128	191
	Oriolgelb	90	95	97	106	112	100	185
	4. Gruppe:							
Direkte Farben für Baumwolle	Violettschwarz	100	91	104	111	118	105	161
	Marsrot	82	84	94	94	89	86	188
	Carbazolgelb	44	51	53	44	35	45	130
	Roccellin	15	25	37	43	48	33	73
	Kongorot	18	29	36	38	48	33	187
	Oxaminviolett	21	27	27	27	30	26	181
	Benzopurpurin	0,9	11	8	8	5	8	125
		3,5	46	37	31	24	34	

Digitized by Google

Um besser von diesen Ergebnissen Rechenschaft abzulegen, wollen wir einige von ihnen graphisch darstellen.

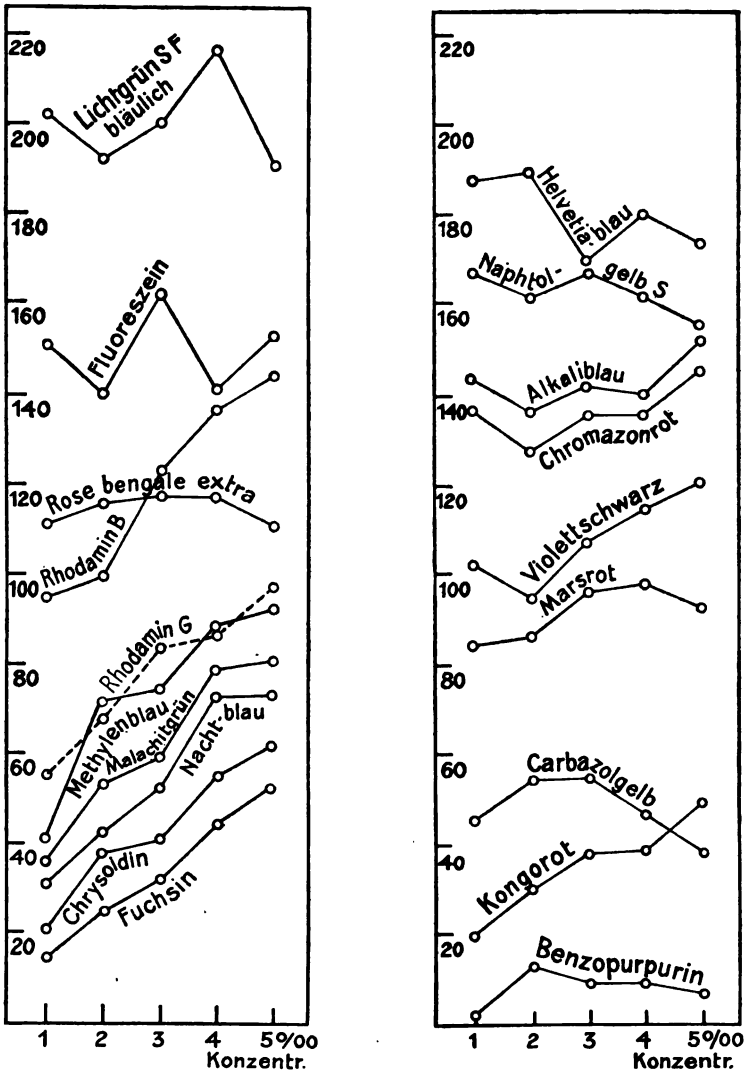


Fig. 8.

Die erste Gruppe umfaßt die als Chlorhydrate verwendeten basischen Farbstoffe, die alle eine oder mehrere Gruppen NH_2, $N(CH_3)_2$ oder $N(C_2H_5)_2$ enthalten. Die zweite Gruppe vereinigt in sich die Derivate der Phthalsäure, von denen die Rhodamine basisch,

Digitized by Google

die anderen sauer sind. Die dritte Gruppe schließt die sauren Farbstoffe in sich, die gewöhnlich als Na-Salze verwendet werden. Die vierte Gruppe umfaßt die direkten Azofarbstoffe für Baumwolle. Freilich wird das Roccellin als saurer Farbstoff verwendet, aber nach den von ihm ergebenen Resultaten kann es unter die direkten Farbstoffe gerechnet werden. Das Benzopurpurin zeigt zwei gefärbte Schichten, von denen die untere intensiver und deutlicher ist als die obere.

VI. Kapillaraufstieg von Farblösungen in Leinwandstreifen.

Farbstoff	Lösungen					Mittlerer Aufstieg des Farbstoffes mm	Mittlerer Aufstieg des Wassers mm
	1‰	2‰	3‰	4‰	5‰		
	Aufstieg in Millimetern						
1. Gruppe:							
Fuchsin	12	20	29	33	37	26,2	135,4
Safranin	30	42	53	54	58	47,4	154
Nachtblau	35	49	65	83	96	65,6	153,6
Methylenblau. . . .	38	57	60	72	77	68	136,8
2. Gruppe:							
Rhodamin B	91	103	110	121	127	110,4	132
Rhodamin 6G . . .	89	128	135	136	151	127,8	157,4
Eosin A	107	94	102	108	109	104	146,8
Fluoreszein	138	129	131	128	145	134,2	157,6
3. Gruppe:							
Lichtgrün SF bläulich	163	180	160	174	168	169	169
Kristallponceau . .	131	135	134	130	135	133	156
Alkaliblau	78	83	74	74	64	74,6	132,4
4. Gruppe:							
Kongorot.	37	46	50	51	67	48,2	169
Benzopurpurin . . .	24 (41)[1]	24 (38)[1]	27	26	26	25,4	93

[1]) Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf eine zweite Aufstiegzone von hellerer Färbung.

Digitized by Google

VII. Kapillaraufstieg in Streifen von Wollflanell.

Farbstoff	Lösungen					Mittlerer Aufstieg des Farbstoffes mm	Mittlerer Aufstieg des Wassers mm
	1 ‰	2 ‰	3 ‰	4 ‰	5 ‰		
	Aufstieg in Millimetern						
1. Gruppe:							
Fuchsin	16	18	23	25	27	21,8	86,4
	(24)	(60)	(73)	(67)	(55)	—	—
Safranin	21	29	42	50	58	40	90,4
Kristallviolett	23	36	47	59	63	45,6	146
Nachtblau	11	17	22	25	29	20,8	33,6
Malachitgrün	10	16	21	26	30	20,6	50,2
Methylenblau	15	19	40	54	60	37,6	138
2. Gruppe:							
Rhodamin B	20	26	33	50	58	37,4	75
Rhodamin 6 G	21	36	49	65	88	51,8	57,6
Eosin A	54	45	39	49	38	45	46,8
Fluoreszein	40	47	58	60	63	53,6	56,4
3. Gruppe:							
Lichtgrün SF bläulich	142	155	151	148	145	148,2	149,8
Kristallponceau	142	131	146	144	136	139,8	139,8
Alkaliblau	50	49	57	53	45	50,8	50,8
4. Gruppe:							
Kongorot	112	138	134	145	143	134	154,2
Benzopurpurin	20	22	29	38	44	30,6	57
			(18)	(13)	(14)[1]		

Es ist nicht möglich, ein jedes der Resultate der Tabellen V—VIII in sicherer Weise zu interpretieren. Immerhin können wir aus ihnen eine gewisse Zahl von allgemeinen Regeln ableiten, die sehr interessant sind. Es sind das die folgenden:

1. Für eine gegebene Faser ist der Aufstieg eines Farbstoffes um so geringer, je leichter sich dieser Farbstoff auf der Faser fixiert.
2. Wenn der Farbstoff von einer Faser adsorbiert wird, so ergibt der kapillare Aufstieg in dieser Faser im allgemeinen

[1]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf eine zweite Aufstiegzone.

Digitized by Google

VIII. Kapillaraufstieg in Streifen von Seidenzeug.

Farbstoff	Lösungen					Mittlerer Aufstieg des Farbstoffes mm	Mittlerer Aufstieg des Wassers mm
	1 ‰	2 ‰	3 ‰	4 ‰	5 ‰		
	Aufstieg in Millimetern						
1. Gruppe:							
Fuchsin	4	5	11	14	17	10,2	153,4
Safranin	11	14	19	26	41	22,2	138,8
Kristallviolett	16	21	30	36	56	31,8	143,2
Nachtblau	15	23	28	34	45	29	92,4
Malachitgrün	11	16	19	21	25	18,4	152
Methylenblau	8	12	22	26	36	20,8	118,8
2. Gruppe:							
Rhodamin B	4	6	12	16	21	11,8	126,4
Rhodamin 6 G . . .	14	21	31	34	38	27,6	139,6
Eosin A	41	57	64	67	73	60,4	153
Fluoreszein	80	87	95	101	100	92,6	161,8
3. Gruppe:							
Lichtgrün SF bläulich	55	79	61	72	100	73,4	155,6
Kristallponceau . .	57	63	71	78	85	70,8	143,8
Alkaliblau	76	71	82	87	65	76,2	145,4
4. Gruppe:							
Kongorot	93	79	79	89	55	79	159,8
Benzopurpurin . . .	10	12	14	16	24	15,2	70,8

geringere Werte bei den schwächeren Konzentrationen und höhere Werte für stärkere. Die verschiedenen Aufstiegshöhen ergeben in graphischer Darstellung eine Kurve, die große Ähnlichkeit mit den Adsorptionskurven hat.

3. Die basischen Farbstoffe ergeben einen mittleren Aufstieg, der im allgemeinen nicht so hoch ist wie der der sauren Farbstoffe; die Rhodaminfarbstoffe, die weniger basisch sind, stehen in der Mitte zwischen diesen beiden Arten von Farbstoffen. Die direkten Farbstoffe für Baumwolle haben in der Regel einen geringeren kapillaren Aufstieg wie die sauren Farbstoffe.

Unter den basischen Farbstoffen steigen NH_2-Gruppen enthaltende weniger auf in Zellulose (Papier und Leinen) als

Digitized by Google

$N(CH_3)_2$- oder $N(C_2H_5)_2$-Gruppen enthaltende. Dieser Unterschied findet sich nicht bei Tierfasern.

4. Die Farbstoffe, deren Kolloidcharakter ausgesprochen ist, haben gewöhnlich einen schwächeren kapillaren Aufstieg als andere (Fuchsin, Alkaliblau, Benzopurpurin) von gleicher Art.

Nach einer noch unveröffentlichten Mitteilung, die mir in liebenswürdiger Weise mein Kollege Professor Dr. F. Fichter in Basel zukommen ließ, scheint es sicher, daß die Veränderungen des kapillaren Aufstiegs zum Teil vom kolloiden Zustand abhängen. Er hat den Aufstieg von positiven und negativen Kolloiden in Papierstreifen studiert und gefunden, daß die positiven Kolloide sehr wenig aufsteigen, die negativen Kolloide dagegen sehr emporsteigen. Diese interessanten Tatsachen zeigen eine neue Analogie zwischen den Farbstoffen und den Kolloiden, obwohl gezeigt worden ist, daß die Farbstoffe Elektrolyte sind.

Hat nun der basische oder der saure Charakter des Moleküls allein einen Einfluß auf das Aufsteigen? Das ist wenig wahrscheinlich. Es müssen andere Eigenschaften existieren, die die Kapillarität beeinflussen.

Das Molekulargewicht scheint bei Farbstoffen von ähnlichem Aufbau eine wichtige Rolle zu spielen. Das ist unter Anderem der Fall bei:

	Mittlerer Aufstieg
Fluoreszein	151 mm
Eosin (Tetrabromfluoreszein)	121 „
Rose Bengal (Dichlortetrabromfluoreszein) . .	114 „

Wenn wir diese allgemeinen Regeln zusammenfassen, so können wir mit dem Vorbehalt, den die bedingte Genauigkeit der Methode verlangt, sagen, daß der kapillare Aufstieg und die Adsorption in enger Beziehung zueinander stehen; der Kapillaraufstieg ist um so schwächer, je stärker die Adsorption ist und umgekehrt.

Wir haben im vorhergehenden die Beziehungen angegeben, die zwischen der Adsorption und der Berührungselektrisierung bestehen. Es muß sich daraus ergeben, daß wir dieselben Beziehungen zwischen der Berührungselektrisierung und dem kapillaren Aufstieg wiederfinden müssen, wenn der Schluß, den wir am Ende des ersten Teiles dieser Arbeit gezogen haben, zutreffend sein soll. Das haben wir durch die folgenden Versuche zu erbringen gestrebt; dieselben sind unter den gleichen Bedingungen wie früher ausgeführt unter Zusatz von kleinen Elektrolytmengen zu jeder Farblösung.

Digitized by Google

Die Resultate sind in folgenden Tabellen niedergelegt:

IX. Methylenblau und Kristallponceau in Gegenwart von Elektrolyten.

Der Farbstoff wird versetzt mit	Konzentrationen: 1 ‰	2 ‰	3 ‰	4 ‰	5 ‰ (Aufstieg der Farbe in Millimetern)	Mittlerer Aufstieg mm	Mittlerer Aufstieg des Wassers mm
	Methylenblau						
5 ccm n NaOH . .	18	21	21	22	21	21	174
2 „ n NaOH . .	7	17	28	42	42	27	182
1 „ n NaOH . .	15	40	48	57	65	45	179
0,5 „ n NaOH . .	27	44	60	75	80	57	185
Neutral (ohne Zusatz)	30	52	61	73	89	61	193
1 ccm $^1/_{10}$n HCl .	37	56	66	83	90	66	192
0,5 „ n HCl . . .	45	57	76	80	85	68	195
1 „ n HCl . . .	49	52	60	78	93	66	187
2 „ n HCl . . .	68	68	88	92	104	84	190
5 „ n HCl . . .	75	89	86	94	105	89	185
2 ccm n $BaCl_2$ . .	40	55	68	82	92	68	193
Neutral	30	52	61	73	89	61	193
1 ccm n NaCl . .	30	48	59	72	84	58	188
2 „ n NaCl . .	28	39	60	64	72	53	185
2 „ n Na_2SO_4 .	30	47	65	79	80	(60)	(195)
2 „ n Na_2HPO_4	25	39	44	53	75	46	175
	Kristallponceau						
2 ccm n HCl . . .	91	138	140	140	136	129	183
1 „ n HCl . . .	115	133	142	140	143	134	189
0,5 „ n HCl . . .	145	134	143	140	140	140	191
Neutral	149	150	154	150	150	151	184
1 ccm n NaOH . .	146	149	147	142	146	146	181
2 „ n NaOH . .	135	125	144	145	145	139	184
Neutral	149	150	154	150	150	151	184
0,6 g Na_2SO_4 . . .	95	108	127	130	142	120	180
0,6 g Na_2HPO_4 . .	97	103	120	124	146	118	180

Die Resultate der vorstehenden Tabelle können wie folgt resümiert werden: Bei Methylenblau vermindert das Ätznatron (Hydroxylionen) die Höhe des kapillaren Aufstiegs; Salzsäure (Wasserstoffionen) erhöht den Aufstieg; die positiven Ba++-Ionen erhöhen den Aufstieg, die negativen Ionen SO_4−− und PO_4−−− vermindern ihn.

Digitized by Google

Bei Kristallponceau vermindern die Wasserstoffionen die Aufstiegshöhe, die negativen Ionen OH, SO_4 und PO_4 erhöhen den Aufstieg nicht. Die folgende Tabelle gibt den Einfluß der Elektrolyten auf den Aufstieg des Methylenblaus in Leinen-, Wolle- und Seidestreifen an (die Farblösung ist $\frac{1}{1000}$).

X. Kapillaraufstieg von Methylenblau, einprozentige Lösung, in Gegenwart von Elektrolyten.

Hinzugefügte Lösung	Leinen	Wolle	Seide
	Aufstieg in Millimetern		
0,5 ccm n HCl	43	18	15
1 „ n HCl	47	26	16
2 „ n HCl	60	31	22
0,5 „ n $BaCl_2$	41	28	9
Neutral (ohne Zusatz)	38	15	8
0,5 ccm n Na_2SO_4	36	12	7
1 „ n Na_2SO_4	35	13	8
0,5 „ n Na_2HPO_4	31	11	7
1 „ n Na_2HPO_4	22	8	5
0,5 „ n NaOH	28	11	8
1 „ n NaOH	28	6	6

Diese Resultate bestätigen die bei der Beobachtung der Wirkung der Elektrolyten auf den Aufstieg des Methylenblaus in Filtrierpapierstreifen gefundenen Werte.

Tabelle XI. Einfluß der Elektrolyten auf den Aufstieg des Kristallponceaus in Leinen-, Wolle- und Seidestreifen (Farblösung $\frac{1}{1000}$).

XI. Kapillaraufstieg von Kristallponceau, einprozentige Lösung, in Gegenwart von Elektrolyten.

Hinzugefügte Lösung	Leinen	Wolle	Seide
	Aufstieg in Millimetern		
0,5 ccm n HCl	118	30	31
1 „ n HCl	91	50	25
2 „ n HCl	69	35	12
0,5 „ n $BaCl_2$	30	10	8
Neutral (ohne Zusatz)	131	142	51
0,5 ccm n Na_2SO_4	74	78	51
0,5 „ n Na_2HPO_4	78	21	28
0,5 „ n NaOH	124	68	55

Digitized by Google

Wir konstatieren bei Leinen, Wolle und Seide, daß man mit dem Kristallponceau dieselben Resultate wiederfindet wie mit Filtrierpapier, d. h. die Säuren (H-Ionen) und positiven Ionen (Ba++ von $BaCl_2$) vermindern die kapillare Aufstiegshöhe des Farbstoffes, während die Elektrolyten mit negativen Ionen NaOH, SO_4 und PO_4 die Höhe des Kapillaraufstiegs von Farbstoff in wässeriger Lösung nicht vermehren.

Wir haben es mit einer Ausnahme zu tun, die für den Augenblick unerklärt bleibt; müssen jedoch bemerken, daß J. Perrin beim Studium der Berührungselektrisierung fand, daß selbst die Ionen der mehrwertigen Elektrolyte im allgemeinen die Ladung einer Wand mit gleichem Zeichen wie das ihrige nicht vergrößern, während bei der Färbung diese Wirkung durch eine Verminderung der fixierten Menge saurer Farbstoffe hervorgerufen wird. Für die direkten Farbstoffe ist diese Wirkung, wie bereits bemerkt, nicht nachweisbar.

Die nachfolgende Tabelle gibt in Parallele die Regeln der Färbung und des kapillaren Aufstiegs wieder.

Regeln der Färbung:	Regeln des kapillaren Aufstiegs:
Dissoziierende Flüssigkeiten sind solche, bei welchen sich die Färbung am besten herstellt.	Bei in Wasser aufgelösten Farbstoffen bemerkt man den Unterschied zwischen dem Aufstieg des Wassers und dem des Farbstoffes.
Die Säuren vermindern die Färbung der basischen Farbstoffe.	Die Säuren vermehren den Aufstieg der basischen Farbstoffe.
Sie vermehren die Färbung der sauren Farbstoffe.	Sie vermindern den Aufstieg der sauren Farbstoffe.
Alle Säuren wirken gleich bei gleicher H-Konzentration. Es ist also das H-Ion wirksam.	
Die Basen wirken gerade umgekehrt.	Die Basen wirken umgekehrt (die sauren Farbstoffe steigen nicht höher).
Wirkung der Salze.	Wirkung der Salze.
Die Ionen mit entgegengesetztem Zeichen eines bestimmten Farbstoffes vermehren die Färbung.[1])	Die Ionen mit entgegengesetztem Zeichen vermindern den Kapillaraufstieg[1]).

[1]) Diese Tatsache ist für einige saure und basische Farbstoffe bestätigt, sie kann jedoch nicht als auf die direkten Baumwollfarbstoffe zutreffend betrachtet werden, wie bereits erwähnt.

Digitized by Google

Regeln der Färbung:

Die mehrwertigen Ionen haben eine stärkere Wirkung.

Die Ionen mit gleichem Zeichen verzögern die Färbung.

Regeln des kapillaren Aufstiegs:

Die mehrwertigen Ionen haben eine stärkere Wirkung.

Die Ionen mit gleichem Zeichen erhöhen den Aufstieg der basischen Farbstoffe, aber nicht den der sauren.

Digitized by Google

Fünftes Kapitel.

Verschiedene auf die Berührungselektrisierung und die Färbung bezügliche Beobachtungen.

Wie wir bereits erwähnten, ist die Wirkung der Säuren und Basen bei der Färbung seit langem Gegenstand von Beobachtungen verschiedener Gelehrten gewesen. Es ist vielleicht nicht unangebracht, die diesbezüglichen Untersuchungen ins Gedächtnis zurückzurufen, da einige unter ihnen sehr interessant sind und das ergänzen, was wir über die Berührungselektrisierung bis jetzt kennen gelernt haben.

Breinl[1]) beobachtet 1888 bereits, daß Flecken von Säuren oder Alkalien auf Wolle sich unregelmäßig färben, doch scheinen wir die ersten positiven Beobachtungen E. Knecht[2]) zu verdanken, welcher den Einfluß mineralischer Säuren auf die Wollfärbung mit Kristallponceau nachweist; dann auch H. Köchlin[3]), welcher die Wirkung von Natronlauge bei der Farbdruckerei erwähnt; endlich J. Walker und J. Appleyard[4]), welche finden, daß Pikrinsäure sich auf Seide in größerer Menge fixiert wie Natriumpikrat.

Die Letzteren interpretieren diese Wirkung in richtiger und exakter Weise und werfen die Frage auf, ob nicht die H-Ionen eine sehr wichtige Rolle spielen. Diese Idee führt sie dazu, die Dissoziation des Farbstoffes in Lösung als einen wichtigen Faktor des Färbebades anzusehen. Sie beweisen die Richtigkeit dieser Hypothese, indem sie zeigen, daß man Seide in aus ionisierenden Solventen, Wasser und Alkohol, bestehenden Bädern färben kann, während in Bädern, die aus nicht ionisierenden Flüssigkeiten, wie Benzol und Kohlenstofftetrachlorid, gebildet sind, die Seide sich nicht färbt. Andere Beobachtungen sind gemacht und, was wich-

[1]) Breinl, Zeitsch. f. angew. Chem., S. 690 (1888).
[2]) E. Knecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3483 (1904).
[3]) H. Köchlin, Rev. gén. mat. col., p. 82 (1898).
[4]) J. Walker und J. Appleyard, Journ. Chem. Soc., p. 1334 (1896).

Digitized by Google

tiger ist, auch andere Interpretierungen sind dafür gegeben worden. A. Seyewetz und P. Sisley[1]) schreiben die Wirkung einer Verminderung der Löslichkeit des Farbstoffes in Gegenwart von Säure zu.

Sisley[2]) fand, daß die Löslichkeit der freien Säure des Kristallponceaus in Wasser 209,6 g a. d. L. beträgt, während sie in Wasser, das 5‰ Schwefelsäure enthält, nicht mehr wie 180 g a. d. L. aufweist.

Es ist möglich, daß die Verminderung der Löslichkeit eine Rolle spielt, wie wir später zeigen werden; aber wir glauben, daß es Erscheinungen der Berührungselektrisierung sind, die hier die vorwiegende Wirkung ausüben.

Verschiedene Azofarbstoffe sind Gegenstand interessanter Untersuchungen von C. Gillet[3]) gewesen, welcher im Sinne chemischer Verbindung annimmt, daß die Karboxylgruppen der Wolle sich mit den Gruppen —N=N— der Azofarbstoffe verbinden.

Man hat Gillet entgegengehalten, daß diese Hypothese, da sie sich nur auf die Azofarbstoffe beziehe, nicht die Einwirkung der Säuren in Gegenwart anderer saurer Farbstoffe erklären könne, die keine Azofarbstoffe sind. Schließlich hat J. Brandt[4]) gezeigt, daß die von Chromotrop abgeleiteten Azofarbstoffe sich auf der Wolle durch Sulfogruppen und nicht durch Stickstoff fixieren müssen; er findet auch, daß Schwefelsäure einen günstigen Einfluß auf die Fixierung dieser Substanzen ausübt.

Die wichtigsten Beobachtungen betreffend die Wirkung der Säuren und Basen bei der Fixierung der Farbstoffe stammen von W. Suida[5]), aber bei der Erklärung seiner Untersuchungen ist er durch die Absicht beeinflußt, einen Beweis für die reine chemische Verbindung des Farbstoffes mit der Faser zu erbringen. Nach diesem Verfasser zeigt sich bei Behandlung der Wolle mit basischen Substanzen, Ammoniak oder Natriumkarbonat, eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle.

Die Untersuchungen von P. Gelmo und W. Suida[6]) sind weiter verfolgt worden; sie haben sich mit dem Nachweis aktiver chemischer Gruppen in den Fasern beschäftigt.

[1]) A. Seyewetz und P. Sisley, Traité des matières colorantes, p. 11.
[2]) P. Sisley, Rev. gén. mat. col., p. 92 (1902).
[3]) C. Gillet, Rev. gén. mat. col., p. 15, 189 (1889) und 339 (1900).
[4]) J. Brandt, Rev. gén. mat. col., p. 2 (1901).
[5]) W. Suida, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaften Wien. Jan. math.-nat. Kl. 114 (1905).
[6]) P. Gelmo und W. Suida, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaften Wien. Mai, math.-nat. Kl. 114 (1905).

Digitized by Google

Zu dem Zweck haben sie diese Fasern verschiedenen Behandlungen unterzogen, welche die Neutralisierung der aktiven Gruppen, die in der betrachteten Faser vermutet wurden, bewirken sollten. Die so behandelte Faser wurde dann sorgfältig gewaschen, bis das Waschwasser keine mit den gewöhnlichen Mitteln zu entdeckenden Spuren des Reagens mehr ergab. Sie machen dann mit den Fasern vergleichende Färbeversuche, die dartun, daß die behandelten und nicht behandelten Baumwollen sich nicht unterscheiden, während Wolle und Seide in gewissen Fällen Unterschiede aufweisen.

Wenn man aufmerksam diese Studien verfolgt, so wird einem klar, daß Säurespuren, die trotz sorgfältigster Waschung im Bade bleiben, die Ursache der beobachteten Unterschiede sein können. Infolgedessen müssen die meisten der qualitativen Ergebnisse von W. Suida durch die Berührungselektrisierungsregeln erklärt werden, und wir werden im folgenden alle bei der Wollwäsche auftretenden Schwierigkeiten anführen. Auf jeden Fall kann der Nachweis aktiver Gruppen der Wolle und Seide und damit der Nachweis bestimmter chemischer Verbindungen nicht als durch die angezogenen Untersuchungen erbracht angesehen werden.

Übrigens liefert uns W. Suida[1]) in einer neueren Arbeit einen Beweis für das, was wir oben behaupten: Nach Behandlung von Entfärbungskohlen (Blutkohle) mit Natronlauge und Schwefelsäure und darauffolgendem gründlichem Waschen, bis das Wasser keine saure oder alkalische Reaktion mehr zeigt, läßt er Farbstoffe auf diese Substanzen wirken und findet:

1 g der bei 110° getrockneten Blutkohle entfärbt:

	Kubikzentimeter $^1/_{200}$ n Farblösung		
	Unbehandelte Kohle	Mit Natronlauge behandelte Kohle	Mit Schwefelsäure behandelte Kohle
Kristallviolett 2,037 g a. d. L. . .	47	58	47
Kristallviolett 1,018 g a. d. L. . .	90	107	85
Methylenblau I AD 1,598 g a. d. L.	50	59	49
Kristallponceau 2,51 g a. d. L. .	33	27	41
Orange II-Salz 1,75 g a. d. L. . .	93	80	96
Kristallponceausäure 2,29 g a. d. L.	43	27	39
Orange II-Säure 1,64 g a. d. L. .	71	64	75

Regelmäßig adsorbiert die mit Natronlauge behandelte Blutkohle mehr basischen Farbstoff, Kristallviolett und Methylenblau,

[1]) F. Glassner und W. Suida, Liebigs Ann. d. Chemie 357, 114 (1908).

Digitized by Google

und weniger sauren Farbstoff, Kristallponceau und Orange II. Für die mit Säure behandelte Kohle trifft das Gegenteil zu mit Ausnahme von zwei Ergebnissen, wo die Wirkung nicht eintritt. Bei der Adsorption (S. 60) haben wir den Fall der Tonerde angeführt, welche mit negativen Ionen gebeizt die basischen Farbstoffe fixiert (C. O. Weber, L. Pelet und L. Grand), während sie in reinem Zustand oder mit positiven Ionen gebeizt sich durch die sauren Farbstoffe färbt (W. Suida). Bei der ersten Alternative verwendeten die Verfasser eine in Gegenwart eines Überschusses von Ammoniak gefällte Tonerde, welche diesen Körper trotz wiederholter Waschungen zurückhält.

Die schönen Untersuchungen über Beizung von P. Heermann[2]) liefern ein typisches Beispiel für die Rolle der Berührungselektrisierung.

Indem er von verschiedenen Salzen spricht, nennt er „Basizitätszahl" den Quotienten aus der Säuremenge und Basenmenge der als Beize verwendeten Lösung. Er ändert das Beizbad und infolgedessen die Basizitätszahl, indem er dem Bad Natronlauge oder Salzsäure zusetzt, und findet z. B. für Zinnchlorid und Seide die folgenden Werte:

		Rohseide		Cuitseide	
Beize ± HCl	Basizitätszahl	Gewichtszuwachs	Aschеprozente	Gewichtszuwachs	Aschеprozente
−5	1,00	36,35	22,94	18,95	12,77
−4	1,05	32,04	21,95	18,78	12,63
−3	1,09	24,15	17,1	18,63	12,45
−2	1,14	17,83	13,35	18,47	12,27
−1	1,18	16,2	12,33	18,24	12,14
0	1,23	14,45	10,81	15,92	11,05
+1	1,28	14,21	10,58	15,45	10,6
+2	1,32	14,36	10,64	15,52	10,79
+3	1,37	14,26	10,5	15,52	10,71
+4	1,41	14,27	10,68	15,47	10,74
+5	1,46	14,22	10,57	15,37	10,57

Analoge Versuche wurden mit anderen Metallsalzen, wie Eisen-, Aluminium- und Chromsalzen, ausgeführt, und der Beizprozeß verläuft im allgemeinen für alle vier Metalle um so günstiger, je basischer die Salzlösung ist.

[2]) P. Heermann, Bull. Mulhouse, p. 159 (1904) und Färber-Ztg. (1903 und 1904), loc. cit.

Digitized by Google

Diese Resultate lassen sich leicht erklären, wenn wir berücksichtigen, was wir über die Berührungselektrisierung wissen. Je mehr Säure in dem Beizbad ist, um so stärker laden die Wasserstoffionen die Faser positiv, und infolgedessen wird die Faser um so weniger von dem positiven Radikal fixieren, welches das metallische Oxyd darstellt; in Gegenwart von Ätznatron ist es umgekehrt.

Immerhin ist der von P. Heermann untersuchte Fall nicht so einfach. Zunächst treten Hydrolyseerscheinungen auf und man weiß nichts über ihre relative Bedeutung, andererseits leuchtet ein, daß das Natronhydrat mehr Oxyd auf der Faser zu fixieren sucht, während die Säure dasselbe aufzulösen strebt. Je basischer ferner das Beizbad ist, um so näher befindet sich das Metalloxyd dem Zustand der Kolloidlösung. Schließlich weiß man auch nichts über die relative Echtheit der auf den Fasern fixierten Oxyde. Sie muß von Fall zu Fall sehr verschieden sein.

G. Halphen und A. Riche[1]), welche sich mit den in der Histologie verwendeten Färbungen beschäftigten, bemerkten auch den günstigen Einfluß der Säure auf die Fixierung der sauren Farbstoffe und der Alkalien auf die der basischen.

Man begegnet jedoch in der Literatur Fällen, die nicht mit der Berührungselektrisierung in Einklang sind. So bemerkt R. F. Frishwell[2]), daß Alkaliblau stärkere Färbungen in Gegenwart von mehr Soda ergibt. Das Alkaliblau ist aber ein saurer Farbstoff (triphenylrosanilinmonosulfosaures Natrium). Sollte man, wie das getan wurde, annehmen, daß in diesem Fall das Alkaliblau die Rolle eines basischen Farbstoffes spielt wegen des Vorhandenseins von NH_2-Gruppen?[3]) Diese Hypothese scheint unhaltbar und man muß neue Untersuchungen über diesen Punkt abwarten. Ebenso ist es mit dem von E. Justin Müller[4]) erwähnten Beispiel. E. J. Müller findet, daß das Echtrot B besser färbt in Gegenwart von Ammoniak als von Na_2HSO_4.

Die Wirkung der Salze bei der Färbung hat weniger zu Untersuchungen Gelegenheit geboten, als die der Säuren und der Basen. Das ist erklärlich, denn hier scheinen die Ergebnisse sich zu widersprechen und noch schwieriger zu interpretieren zu sein. W. P. Dreaper[5])

[1]) G. Halphen und A. Riche, Compt. rend. 140, 1408 (1904) und Rev. gén. mat. col., p. 200 (1905).

[2]) R. F. Frishwell, Rev. gén. mat. col., p. 136 (1905).

[3]) R. Nietzki, Chimie matières colorantes, p. 182.

[4]) E. Justin Müller, Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem., S. 14 (1905).

[5]) W. P. Dreaper, Rev. gén. mat. col., p. 133 (1905) und Journ. Soc. chem. Ind., p. 233 (1905).

Digitized by Google

schreibt bei Gelegenheit der Darlegung seiner Ansichten über die Färbung den Salzen eine Wirkung zu, die der von ihnen auf die Kolloide ausgeübten analog wäre. Es geht jedenfalls aus unseren Untersuchungen hervor, daß die Wirkung der Salze nicht so einfach ist, wie sie es auf den ersten Blick zu sein scheint. Während die Kolloide durch kleine Mengen Salz gefällt werden, sind für die Farbstoffe, wie wir gesehen haben, bedeutende Mengen nötig und die für die Kolloide gefundenen Regeln treffen nicht immer auf die Farbstoffe zu. Wir werden bald noch einige das Kristallponceau und das Methylenblau betreffende Fälle kennen lernen, wenn wir den Einfluß der Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen studieren. Wir wissen bereits, daß für die direkten Farbstoffe diese Wirkungen sich nicht in demselben Maße wiederfinden. Ist es nötig, hinzuzufügen, daß die Regeln der Berührungselektrisierung nicht notwendig die Fixierung aller gleichartigen Farbstoffe in gleicher Menge und in derselben Weise zur Folge haben müssen? Es gibt Unterschiede von einem Farbstoff zum anderen und je nach der Art der Faser, aber methodische Untersuchungen hierüber stehen noch aus.

Spezieller Fall der sauren Farbstoffe. In einer neueren Studie hat P. Sisley[1]) gezeigt, daß saure Farbstoffe in sehr verdünnter Lösung eine sehr interessante Erscheinung aufweisen, insofern bei ihnen, welches auch immer die Löslichkeit des Farbstoffes oder der Affinitätskoeffizient der Faser für den Farbstoff sein mag, die Färbung nicht eintritt, sondern der Farbstoff vollständig im Wasser bleibt. Dagegen ermöglicht der Zusatz einer Säure zum gleichen Bad die Färbung.

Wir haben dieselbe Art von Versuchen mit verschiedenen sauren Farbstoffen gemacht und die Tatsache bestätigt gefunden, dagegen färben die basischen Farbstoffe bei allen Verdünnungen in neutralem Bad.

Ein solches Ergebnis kann leicht mit der Hypothese erklärt werden, daß die Farbstoffe Elektrolyten und die Regeln der Berührungselektrisierung auf sie anwendbar sind. In der Tat ist Wolle, wie erwähnt, negativ in neutraler Lösung. Wir setzen dem Bad ein wenig Kristallponceau zu in der Weise, daß die Lösung nur eine sehr kleine Menge des sauren Farbstoffes, als welcher gewöhnlich Natriumsalz verwendet wird, enthält. Zu Beginn des Versuches kann man bemerken, daß dank der großen Verdünnung des Farbstoffes die Konzentration der K-Ionen schwach genug ist, um die negative

[1]) P. Sisley, Rev. gén. mat. col., p. 225 (1908).

Digitized by Google

Ladung lediglich zu vermindern; unter diesen Umständen kann sich, solange die Faser noch negativ ist, keine Färbung vollziehen. Aber wenn man die positiven anorganischen Ionen mehr konzentriert, indem man entweder mehr Farbstoff zusetzt, oder eine Mineralsäure, Salz- oder Schwefelsäure oder gar ein Metallsalz mit mehrwertigen positiven Ionen, (wenn auch nur in kleinen Mengen), so führen diese Zusätze eine Umkehrung des Zeichens der Wolle herbei; die Färbung wird ermöglicht und die Fixierung des Farbstoffes geht vor sich.

P. Sisley bemerkt sehr richtig, daß die Tatsache, die er beobachtet hat, der Erklärung, welche L. Vignon von der Rolle der Dissoziation der Farbstoffe gibt, widerspricht. Vignon sagt nämlich, daß die chemische Tätigkeit der Fasern mit der elektrolytischen Dissoziation des Farbstoffes d. h. mit seiner Verdünnung zunimmt.

Spezieller Fall der Baumwollfarbstoffe. Bei Erörterung der Theorie des Fixierungsmechanismus der Farbstoffe haben wir den Unterschied zwischen den sauren und den direkten Farbstoffen nur insoweit spezifiziert, als wir feststellten, daß die Färbung der sauren Farbstoffe durch Säuren, Basen und Salze sich nach den Regeln der Berührungselektrisierung vollzieht, während diese Wirkung bei den Baumwollfarbstoffen weniger deutlich ist. Wir sagten, daß in letzterem Falle die Salze nicht dieselbe verzögernde Wirkung ausüben; die Untersuchungen über diesen Punkt und die Ursachen des verschiedenen Verhaltens sind noch nicht abgeschlossen.

Die Wirkung der Säuren auf die direkten Farbstoffe ist ein interessanter Spezialfall, den wir hier näher betrachten müssen. C. O. Weber, R. Gnehm und Rötheli, W. Bayliss wie andere haben bemerkt, daß die direkten Farbstoffe in saurer Lösung, welche im allgemeinen eine andere Färbung wie die des Natriumsalzes zeigen, sich auf Baumwolle warm in der Farbe des Natriumsalzes fixieren.

Wir haben speziell den Fall des Kongorots[1]) studiert und gezeigt, daß diese Substanz als Natriumsalz, wie auch das Benzopurpurin, in bezug auf elektrische Leitfähigkeit sich in analoger Weise verhält wie Elektrolyten. Die Leitfähigkeit dieser Salze kann nicht Unreinheiten zugeschrieben werden; die Werte sind normal und die Lösungen wurden nach zwei Methoden hergestellt und dann sorgfältig gereinigt.

Wenn man der Lösung eines direkten Farbstoffes Salzsäure zusetzt, so bildet sich ein Niederschlag der freien Säure, der dem

[1]) A. Wild, Dissertation (Lausanne 1909).

Digitized by Google

Farbstoff entspricht; bei Kongorot ist der erhaltene Niederschlag dunkelblau und lagert sich in Gegenwart von Salzen leicht ab. Dieses vollständig unlösliche Produkt wird filtriert, dann lange in destilliertem Wasser gewaschen; nachdem der größte Teil der Salze entfernt ist, fängt die Farbstoffsäure selbst an, sich aufzulösen und man erhält als Endresultat eine prächtige blaue Kolloidlösung, in der mit dem Ultramikroskop zahlreiche Micellen zu erkennen sind. Wir haben die Leitfähigkeit dieser Säuren bestimmt; sie ist sehr schwach und wahrscheinlich auf Spuren von Unreinheiten zurückzuführen, welche nicht durch Waschen ausgeschieden werden konnten. Die Bestimmung der Konzentration der H-Ionen hatte gezeigt, daß keine Dissoziation der Farbstoffsäure vorlag.

Es besteht demnach, wie unsere Untersuchungen nachweisen, ein wichtiger Unterschied zwischen den Salzen des Kongorots und der freien Säure. Das Kongorot, ein Natriumsalz, ist ein dissoziiertes Elektrolyt, welches deshalb den sauren Farbstoffen angereiht werden muß, die freie Säure dagegen ist eine typische Kolloidverbindung ohne jeden Elektrolytcharakter. Vom Standpunkt der Färbung aus ist es sehr wichtig, festzustellen, wie diese beiden Produkte sich in Gegenwart von Fasern verhalten: Wenn man ein Muster Wolle oder Baumwolle in eine Lösung dieser beiden Substanzen, des Kongorots und seiner Säure, taucht und es eine gewisse Zeit kalt in Berührung läßt, so werden Wolle wie Baumwolle in dem Natriumsalz rot gefärbt; diese Färbung ist dauerhaft und waschecht. Dagegen färben sich in der Kongorotsäurelösung die Fasern blau, die Färbung ist jedoch nicht widerstandsfähig und verschwindet sehr schnell vollständig bei der Wäsche.

Wir sehen also, daß das Salz des Kongorots, ein Elektrolyt, die Fasern färbt, während die freie Säure, ein typisches Kolloid, sie nicht färbt.

Die eben angeführten Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Bei Wiederholung derselben Experimente „warm“ haben wir festgestellt, daß die Resultate von den früher erhaltenen differierten.

In der Kongorotsäure wurde Baumwolle wie Wolle rot gefärbt; wenn wir sehr verdünnte Lösungen dieser Säure verwandten, so wurde ihre Farbe rot, auch die Lösung war rot gefärbt. Diese Änderung der Farbe der Säure brachte uns auf die Vermutung, daß mit erhöhter Temperatur die Kongorotsäure aus dem Kolloidzustand in den dissoziierten Zustand übergehe. Tatsächlich machten wir

Digitized by Google

bei verschiedenen Versuchen die Beobachtung, daß die verdünnten Lösungen von Kongorotsäure, allein bis zum Aufkochen in Glasgefäßen erwärmt, in Rot übergingen; dagegen erlitten dieselben Lösungen, in einer Platinschale erwärmt, keine Spur von Veränderung, selbst nach längerem Aufkochen. Man kann also nicht annehmen, daß die Kongorotsäure sich nur unter dem Einfluß der Wärme dissoziiere; wir fanden, daß diese Umwandlung der kolloiden blauen Säure in rote Lösung sich unter der Einwirkung verschiedener Salze „kalt" vollziehen kann. Bei Erwärmung ist es nicht anders. Durch Zusatz einer geringen Menge Na_2SO_4, NaCl, K_4FeCy_6 usw. geht die blaue Lösung in lebhaftes Rot über. Diese Tatsache ist schwer zu erklären, immerhin ermöglicht sie ein besseres Verstehen des Vorganges auf den Fasern oder Glasgefäßen. Das Glas oder die Fasern liefern bei Erwärmung der Kongorotsäurelösung die kleine Salzmenge, die genügt, um die Umwandlung und damit die Färbung hervorzurufen. Tatsächlich färbt sich, wenn man die kolloide Kongorotsäure in eine Platinschale tut und Wolle oder Baumwolle hineinbringt, die eine wie die andere Faser rot. Folglich genügt die in der Wolle oder Baumwolle enthaltene Salzmenge, um die Umwandlung zu vollziehen. W. Bayliss[1]) hat gleichfalls bemerkt, daß gut gewaschenes Filtrierpapier sich weniger in Kongorot färbt, als nicht gewaschenes Papier. Wir haben Baumwolle lange mit Salzsäure behandelt, nach sorgfältiger Waschung haben wir dann versucht, sie mit der kolloiden Kongorotsäure in einem Platinbehälter „warm" zu färben. Die Färbung trat nicht ein oder sie war nur sehr schwach. Es ist das eine sehr wichtige Tatsache, welche in hohem Maße die Färbung der direkten Farbstoffe für Baumwolle berührt.

Wirkung einiger Elektrolyten in veränderlicher Menge auf die Färbung der Wolle.

In früheren Versuchen haben wir die Wirkung von Elektrolyten in konstanter Menge behandelt und gesehen, in welcher Weise sie die Ergebnisse der Adsorption beeinflussen.

Es schien uns interessant, die Wirkung von Elektrolyten in veränderlicher Menge zu untersuchen[2]). Die folgenden Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und die quantitativen Bestimmungen durch die volumetrische Methode nach einem Gleichgewichtszustand von mehreren Tagen erhalten.

[1]) W. Bayliss, Biochem. Journ. **1**, 175 (1906).
[2]) B. Beccari, Dissertation (Lausanne 1908).

Digitized by Google

Erste Serie.

In der ersten Serie haben wir mit zunehmenden Konzentrationen der Farbstoffe und der Elektrolyten gearbeitet. Das Volumen des Bades ist konstant 200 ccm. Die dem Bade zugesetzte Säure oder Base ist vor der Bestimmung durch die genau nötige Menge Base oder Säure neutralisiert worden.

I.

3 g Wolle.

Konzentrationen des Methylenblaus	$HCl \frac{n}{10}$	Adsorb. Methylenblau
‰	ccm	mg
0,5	2	52
1	4	34
2	8	21
3	12	18
4	15	13

II.

3 g Wolle.

Konzentrationen des Methylenblaus	$H_2SO_4 \frac{n}{10}$	Adsorb. Methylenblau
‰	ccm	mg
0,5	2	53
1	4	38,5
2	8	22,5
3	12	21
4	16	20,5

III.

1 g Wolle.

Konzentrationen des Methylenblaus	$NaOH \frac{n}{10}$	Adsorb. Methylenblau
‰	ccm	mg
0,5	2	71,2
1	4	105,4
2	8	183
3	12	417
4	16	550

Digitized by Google

Wenn wir diese Resultate unter sich vergleichen und sie alle auf 1 g Wolle beziehen, so finden wir:

Konzentrationen des Methylenblaus	Adsorb. Methylenblau in mg			
	Neutrales Bad	Saures Bad		Alkalisches Bad
‰		HCl	H_2SO_4	NaOH
0,5	—	17	17,6	71,2
1	35,7	11,3	12,8	105,4
2	40,2	7	7,5	183
3	43,2	7	7	417
4	47,2	4,3	6,8	550

Die Serie in neutralem Bad wurde unter identischen Bedingungen mit 2 g Wolle erhalten. Diese Ergebnisse, welche den bedeutenden Einfluß der Elektrolyten zeigen, können durch die graphische Darstellung Fig. 9, Seite 146 veranschaulicht werden.

In dieser Darstellung sind die Ordinaten von 1 bis 100 verdoppelt.

IV.

2 g Wolle.

Konzentrationen des Methylenblaus	Zugesetztes Na_2HPO_4	Adsorb. Methylenblau
‰	g	mg
0,5	0,02	83,9
1	0,04	126,7
2	0,06	132,9
3	0,08	140 ↓
4	0,10	182,9 ↓
5	0,10	187 ↓

Bei den ↓ gezeichneten Versuchen bemerkt man einen schwachen Niederschlag von Methylenblau.

Zweite Serie.

In der zweiten Serie wurden zunehmende Mengen von Elektrolyten zugesetzt, mit dem Unterschied jedoch, daß in dieser Serie die Menge des Farbstoffes bei jedem Versuch konstant war. Die Versuche[1]) sind wie früher bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und die Bestimmungen durch die volumetrische Methode erhalten. Doch haben wir, da bei höheren Elektrolytkonzentrationen die volumetrische Bestimmung unmöglich ist, durch Vergleichen der Nuancen der Wolle die fixierte Menge geschätzt. Diese Werte,

[1]) Pelet-Jolivet und Siegrist, Koll.-Zeitschr. 5, 235 (1909).

Digitized by Google

welche nur eine grobe Annäherung darstellen, stehen in Parenthese. Die Elektrolyten wurden in normaler Lösung oder je nach Bedürfnis $^{n}/_{10}$, $^{n}/_{100}$ oder mehrfach normal zugesetzt. Nach Zusatz der Farbstoff- und Elektrolytmengen wurden alle Bäder auf 200 ccm gebracht. Wir haben durch das Zeichen ↓ den Versuch einer gleichen Serie gekennzeichnet, wo der Zusatz von Elektrolyten den Farbstoff zu fällen begann; die Fällung nahm natürlich mit höheren Elektrolytkonzentrationen noch zu.

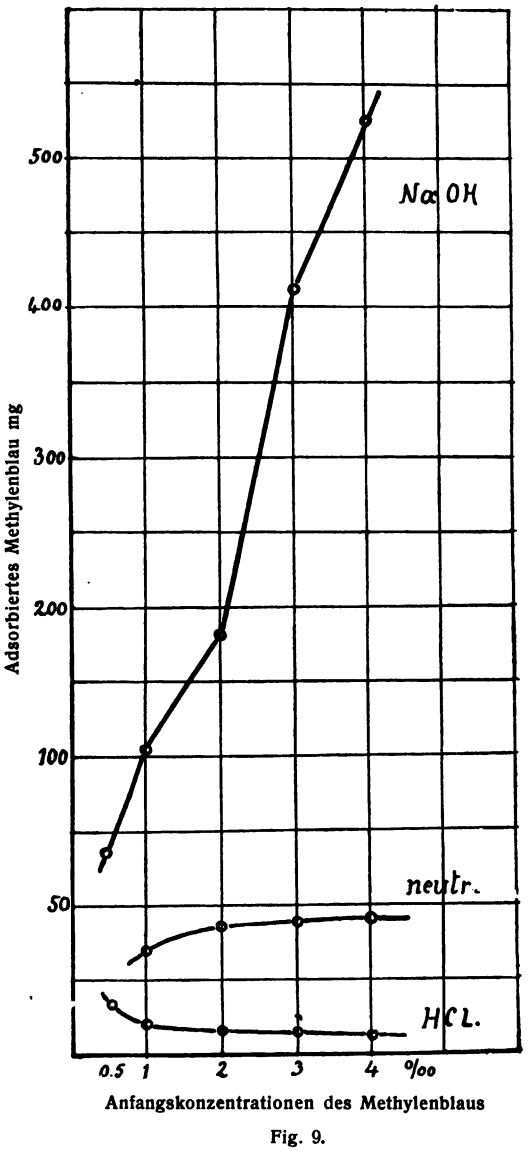


Fig. 9.

Die verwendete Wolle ist eine gesponnene Wolle bester Qualität und diente für alle Versuche der Reihen II und III. Aber da wir die ganze Menge Wolle nicht auf einmal waschen konnten, teilten wir sie in drei Teile, die wir mit den Buchstaben A, B, C bezeichnen. Ein jeder dieser Teile wurde für sich und möglichst in der gleichen Weise wie die anderen in lauem Seifenbad, dann in lauem, in kaltem und schließlich in destilliertem Wasser gewaschen. Die Wolle B, welche in ein etwas wärmeres Seifenbad gebracht worden war als die anderen, war leicht gefilzt.

Digitized by Google

Wir haben die Asche, die Feuchtigkeit und das Absorptionsvermögen einer jeden Probe dieser Wollen bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

		Wolle A	Wolle B	Wolle C
Wasser bei 90°	%	9,57	9,41	11,83
Asche	%	0,096	0,955	0,327
Kristallponceau 200 mg in 200 ccm adsorb. durch 1 g Wolle	mg	14,33	11,00	8,66
Methylenblau 200 mg in 200 ccm adsorb. durch 1 g Wolle	mg	—	37,66	36,00

I.

Wolle C, 2 g; Elektrolyt KOH; 200 mg Methylenblau in 200 ccm H_2O-Lösung.

KOH g	Adsorb. Methylenblau mg
0	72
0,0028	79
0,0056	85
0,028	156
0,112	(170)
0,56	(110)
2,80	(40) ↓

II.

Wolle C, 3 g; Elektrolyt KOH; 140 mg Diamantfuchsin in 200 ccm H_2O-Lösung.

KOH g	Adsorb. Fuchsin mg
0	87
0,00112	88
0,0028	90
0,0056	95
0,0112	107 ↓
0,0224	(80)
0,056	(40)
0,56	(30)
2,80	(20)

Digitized by Google

III.

Wolle B, 3 g; Elektrolyt $BaCl_2$; 200 mg Methylenblau in 200 ccm H_2O-Lösung.

$BaCl_2$ g	Adsorb. Methylenblau mg
0	113
0,0208	106
0,104	94
1,04	54
5,20	(30) ↓

IV.

Wolle A, 3 g; Elektrolyt H_2SO_4; 400 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

H_2SO_4 g	Adsorb. Kristallponceau mg
0	87,6
0,00049	90,9
0,0049	95,9
0,0147	100,8
0,0245	104
0,049	114
0,245	129
0,98	159
2,45	248

Bei diesem Versuch haben wir weder Verminderung der Menge des fixierten Ponceaus noch Fällung festgestellt. Wir machten einen neuen Versuch mit größeren Mengen Schwefelsäure.

V.

Wolle B, 3 g; Elektrolyt H_2SO_4; 200 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

H_2SO_4 g	Adsorb. Kristallponceau mg
0	33
0,0147	40
0,049	112
0,245	137
0,784	155
3,92	174
7,84	178
15,68	(140)
39,2	(126)

Digitized by Google

Auch in der vorhergehenden Serie, wo die Menge Schwefelsäure sehr groß ist (bis zu 39,2 g auf 200 ccm), haben wir keine Fällung festgestellt.

VI.

Wolle B, 3 g; Elektrolyt KCl; 200 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

KCl	Adsorb. Kristallponceau
g	mg
0	33
0,00756	32
0,02268	28
0,0378	27
0,0756	28
0,378	33
0,756	43
1,512	55
3,024	71
6,048	91
15,12	(100) ↓
24,192	(50)

Diese Serie ist besonders interessant, weil zuerst eine Verminderung der Menge fixierten Farbstoffes, dann eine Zunahme bis zu dem Augenblick stattfindet, wo der Elektrolyt genügend konzentriert ist, um den Farbstoff zu fällen.

VII.

Wolle A, 3 g; Elektrolyt $CaCl_2$; 200 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

$CaCl_2$	Adsorb. Kristallponceau
g	mg
0	43
0,0005	43
0,0055	51
0,0165	86
0,0275	125 ↓
0,055	(50)
0,275	(50)
1,10	(25)
2,75	(20)

Digitized by Google

VIII.

Wolle A, 3 g; Elektrolyt $CoCl_2$; 200 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

$CoCl_2$ g	Adsorb. Kristallponceau mg
0	43
0,00065	43
0,00648	56
0,01944	79
0,0324	130 ↓
0,0648	(70)
0,162	(70)
0,648	(25)
1,62	(20)

IX.

Wolle A, 3 g; Elektrolyt $AlCl_3$; 200 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

$AlCl_3$ g	Adsorb. Kristallponceau mg
0	43
0,00044	49,6
0,00445	54,5
0,0123	72,7
0,0222	96,0 ↓
0,04445	(70)
0,2225	(50)
0,890	(40)
2,225	(20)

X.

Wolle C, 3 g; Elektrolyten $H_2SO_4 + AlCl_3$; 200 mg Kristallponceau in 200 ccm H_2O-Lösung.

H_2SO_4 g	$AlCl_3$ g	Adsorb. Kristallponceau mg
0	0	26
0,00098	0,00088	30
0,0049	0,00445	33
0,0098	0,0089	38
0,0294	0,0266	102
0,049	0,0445	137
0,98	0,89	179
4,9	4,445	184
7,84	7,005	(150) ↓

Digitized by Google

Wir stellen einige der in Serie II erhaltenen Resultate graphisch dar:

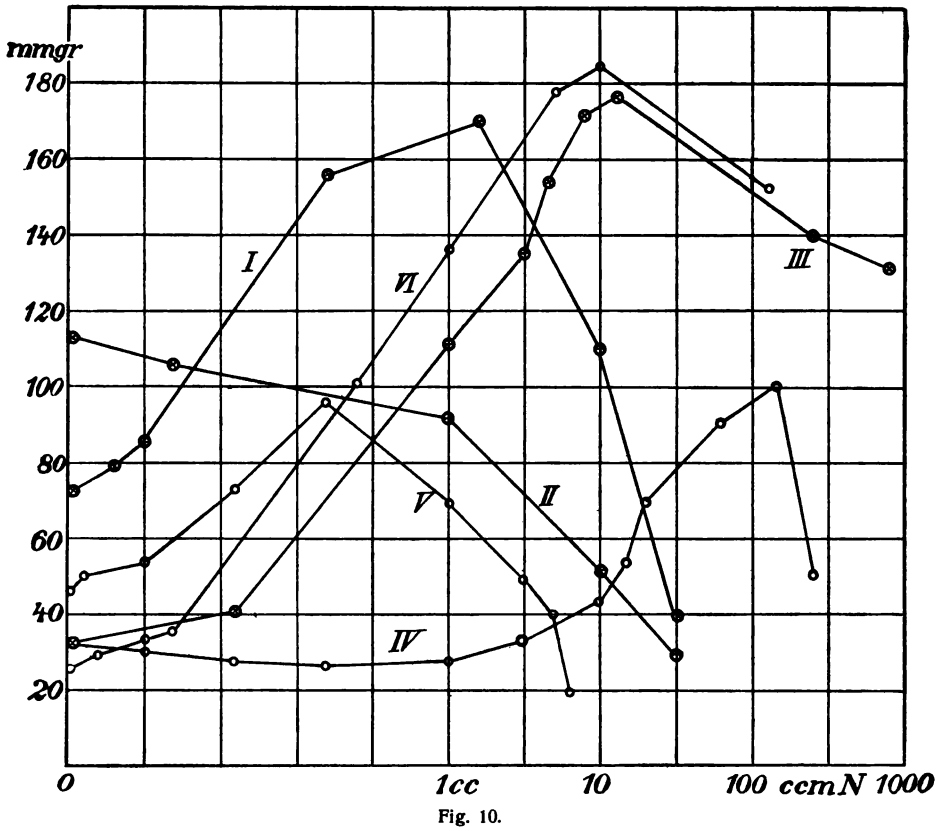


Fig. 10.

Als Ordinaten tragen wir die adsorbierten Farbstoffmengen in mg, als Abszissen die Elektrolytmengen in ccm der normalen Lösung auf.

Die Kurven bezeichnen:

I Methylenblau und Kalihydrat,
II Methylenblau und Bariumchlorid,
III Kristallponceau und Schwefelsäure Nr. V, Serie 2.
IV Kristallponceau und Kaliumchlorid,
V Kristallponceau und Aluminiumchlorid,
VI Kristallponceau mit Schwefelsäure und Aluminiumchlorid.

Dritte Serie:

Um die Resultate der zweiten Serie zu ergänzen, haben wir kalte Färbeversuche unternommen nach vorhergegangener Beize.

Die Wolle wurde zunächst in eine Reihe von Gefäßen gebracht, welche Elektrolyten in wässeriger Lösung von gleichen Konzen-

Digitized by Google

trationen wie bei den vorhergehenden Versuchen enthielten. Nach genügender Berührung wurde die Wolle aus dem Bade entnommen und in 100 ccm destillierten Wassers gewaschen. Auf diese Weise wurde ein Teil des zurückgehaltenen Elektrolyts entfernt, dann wurde die ausgepreßte Wolle von neuem in die Farblösung getaucht.

I.

Beizung der Wolle (3 g) in Bädern von 200 ccm, welche dieselbe Menge Schwefelsäure enthalten, wie die in der Serie 3, Nr. IV verwendeten (von 0,00049 bis 2,45 g H_2SO_4). Darauf werden die Wollstücke in 100 ccm destilliertes Wasser getaucht und nachher in ein Bad von 200 ccm Kristallponceau gebracht.

Adsorbiertes Ponceau mg

29 46 83 99 114 120 126 136

II.

Beizung von 3 g Wolle in $AlCl_3$-Bädern von gleichen Mengen wie Serie 3, Nr. IX (von 0,00044 bis 2,225 g $AlCl_3$), darauf gleiche Behandlung wie im vorhergehenden Versuch.

Adsorbiertes Ponceau mg

9 11 12 35 73 111 130

III.

Beizung mit KOH wie Serie 2, Nr. I (also von 0,0028 bis 2,80 g KOH), 2 g Wolle, dann gleiche Behandlung wie in den beiden vorigen Versuchen.

Adsorbiertes Methylenblau mg

68 74 100 (150) (150)

Auf Grund der Ergebnisse der verschiedenen Serien stellen wir in ganz allgemeiner Weise fest, daß bei der direkten Färbung in Gegenwart von Elektrolyten die am deutlichsten hervortretende Erscheinung diejenige der Berührungselektrisierung ist. Wir sehen, daß bei entsprechenden Konzentrationen Ätzkali die Färbung der basischen Farbstoffe vermehrt, während Bariumchlorid sie vermindert. In Gegenwart von sauren Farbstoffen findet Vermehrung der Färbung durch Schwefelsäure und Metallsalze des Calcium, Kobalt und Aluminium (mehrwertige Ionen) statt. Kaliumchlorid zeigt einen besonderen Charakter: Es tritt Verminderung der Färbung bei schwachen Konzentrationen, Vermehrung bei höheren Konzentrationen ein.

Im Falle der die Färbung vermehrenden Elektrolyten nimmt das Anwachsen der adsorbierten Farbstoffmenge bis zu einer gewissen Konzentration zu, jenseits derer die Färbung abnimmt. Der gün-

Digitized by Google

stigste Punkt befindet sich in den Fällen, wo der Farbstoff zur Fällung durch Elektrolyte neigt, in der Nähe des Beginns der Fällung, zuweilen etwas vor derselben, zuweilen gerade dort, wo sie sich vollzieht. Bei gleichen Konzentrationen ist die Fällung am stärksten mit $AlCl_3$. Dieses Phänomen scheint in enger Beziehung zu dem Zustand des Farbstoffes in Lösung zu sein; die dem Maximum der Färbung günstigsten Bedingungen scheinen da zu sein, wo das Elektrolyt den Farbstoff in einen der Fällung nahen Zustand versetzt; d. h. kurz gesagt, in dem Moment, wo der Farbstoff sich im Kolloidzustand befindet. Es ist jedoch unmöglich, die Wirkung der Elektrolyten im Färbebad allein auf die verminderte Löslichkeit des Farbstoffes zurückzuführen, wie Justin Müller[1]) es in einer neuen Veröffentlichung tun will. Wenn auch diese Wirkung bei Kristallponceau im Beisein von Metallsalzen klar auf der Hand liegt, so findet sie sich nicht bei Ponceau in Gegenwart von Schwefelsäure zum Beispiel, wo wir die Konzentration durch Schwefelsäure bis auf 120 g a. d. L. gebracht haben, ohne eine Fällung festzustellen.

Wir erinnern noch daran, daß das sehr wenig lösliche Magnesiumsalz des Kristallponceaus bei gleichen Lösungen die Wolle weniger färbt, wie das löslichere Aluminiumsalz (was auch der Fall ist mit reinem Aluminiumsalz, siehe S. 106). Der typischste Fall in dieser Hinsicht ist der von Bariumchlorid in Gegenwart von Methylenblau. Hier ist der Einfluß der Ionen Ba++ sehr deutlich und nach den Regeln der Berührungselektrisierung findet Verminderung der Färbung statt, während das Bariumchlorid eine fällende Wirkung auf das Methylenblau ausübt.

Daß die Wirkung der aktiven Ionen allein einen Einfluß auf die Färbung ausübt, möchten wir allerdings nicht zu behaupten wagen, jedoch ist so viel sicher, daß diese Wirkung vorherrschend ist. In Anbetracht der Kompliziertheit der Färbungserscheinungen ist es möglich, daß andere, noch nicht bestimmte Einflüsse sich daneben geltend machen.

In seinem Abriß der Färbetheorie sagt L. Vignon[2]): „Das vergleichende Studium der elektrischen Leitfähigkeit und der Färbung verschiedener direkter Bäder (Orange II, Roccellin, Fuchsin) hat mir gezeigt, daß diese Farbstoffe sich nur dann auf Wolle fixieren, wenn die elektrische Leitfähigkeit der Bäder einen gewissen Wert erreicht; praktisch wird dieser Wert erreicht durch Erhöhung der

[1]) Justin Müller, Koll.-Zeitschr. 4, 64 (1909).
[2]) L. Vignon, Rev. gén. mat. col., p. 186 (1909).

Digitized by Google

Temperatur des Bades und unter Zuhilfenahme der Wirkung gewisser Substanzen (Beizen), wie Säuren, Basen, Salze usw.

Die in den Bädern erreichte Ionisierung ist, wenn sie wirksam sein, die Fixierung auf der Wolle oder Seide und die vollständige Ausnützung des Bades erlauben soll, in jedem einzelnen Fall nicht nur von der Intensität der Ionisierung, sondern auch von der Natur der vorliegenden Ionen abhängig.

So färbt Fuchsin die Wolle in neutralem oder schwachsaurem Bad, während die Färbung nicht eintritt im Beisein von Ätznatron, wie auch immer die Ionisierung sein mag."

Wir glauben, daß L. Vignon zu weit geht, indem er alles auf die elektrolytische Dissoziation des Farbbades zurückführt. Die Untersuchungen über die Adsorption haben gezeigt, daß, wie G. v. Georgievicz zuerst erwähnt, theoretisch eine vollständige Erschöpfung des Bades nicht stattfindet.

Wir haben bei der Interpretierung der Ergebnisse P. Sisleys gezeigt, daß Fälle vorkommen, wo die sauren Farbstoffe in sehr verdünnten und infolgedessen stark dissoziierten Lösungen in Gegenwart von negativer Wolle nicht färben.

Außerdem nimmt die Dissoziation wenig mit der Erhöhung der Temperatur zu, und wir haben in den vorhergehenden Serien zahlreiche Fälle angeführt, wo der Zusatz von Elektrolyten zum Färbebad nicht notwendig die Färbung verstärkt, wiewohl die Leitfähigkeit stark vermehrt wird.

Mit Bezug auf das Fuchsin und auf die sauren Farbstoffe im allgemeinen vermehren die Alkalien die fixierte Menge, die Säuren vermindern sie im Gegensatz zu den von L. Vignon angeführten Ergebnissen. Bei den Untersuchungen des letzteren wurde warm in Gegenwart von NaOH gefärbtes Fuchsin in seine farblose Base umgewandelt, wie das mit allen basischen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe der Fall ist. Bei kalter Behandlung dagegen im Beisein von passenden Mengen Ätznatron treffen die Regeln der Berührungselektrisierung zu.

Die Ergebnisse unserer dritten Serie zeigen besonders den Einfluß einer vorhergegangenen Beizung. Die fixierte Menge ist im allgemeinen größer bei hohen Konzentrationen ($AlCl_3$), denn die fällende Wirkung des Beizstoffes kommt in dem Färbebad nicht zur Geltung.

Wir beendigten diese Untersuchungen durch zwei Versuche mit Benzopurpurin bei wechselnden Konzentrationen von Na_2SO_4 in

Digitized by Google

Gegenwart von Wolle und Baumwolle. Die vermittels Crocein-Scharlach oder kolorimetrisch vorgenommenen Bestimmungen ergaben keine Resultate. Durch Vergleichung der Nuancen der gefärbten Fasern stellen wir fest, daß im Fall der Wolle kein Unterschied zwischen den einzelnen Strängen besteht; bei Baumwolle ist das Ergebnis ähnlich, immerhin scheint eine leichte Zunahme des fixierten Farbstoffes für die in Gegenwart von 0,1 bis 0,2 Na_2SO_4 erhaltenen Färbungen vorzuliegen, worauf eine leichte Abnahme zu folgen scheint. Die Regeln der Berührungselektrisierung scheinen einen nur ganz geringen Einfluß bei der Färbung der direkten Farbstoffe zu haben, wie wir schon hervorhoben. Diese Tatsache muß mit der Beobachtung von Perrin verglichen werden, wonach die mehrwertigen Ionen die Ladung einer Wand mit gleichem Zeichen wie das ihrige nicht vermehren.

Über das Waschen von Wolle.

Im Verlauf unserer Untersuchungen hatten wir Gelegenheit zu bemerken, daß die Art der Waschung der Wolle nicht gleichgültig sei, und wiederholt haben wir angegeben, daß sie die Ergebnisse beeinflußt hat. Wir haben übrigens auch Versuche mit Entfärbungskohlen gemacht und in einem Fall wie im andern waren wir über die Schwierigkeit des Entfernens der von der Hülle adsorbierten Unreinheiten nicht im unklaren. Wir erinnern daran, daß diese Umhüllungen nicht nur von den letzten Substanzen herrühren, mit denen das Adsorbens in Berührung kam, sondern daß man theoretisch Spuren aller Substanzen darin findet, die es vorher hat absorbieren können.

Als Beispiel führen wir eine Blutkohle an, welche roh gleichmäßig Methylenblau und Kristallponceau adsorbierte. Wir entnahmen daraus, daß sie mit Salzsäure behandelt sein mußte und diese Substanz noch in solcher Menge enthalte, daß sie die Adsorption des Ponceaus vermehrte und die des Methylenblaus verminderte. Diese Kohle adsorbierte, nachdem sie mehrere Wochen lang täglich in destilliertem Wasser gewaschen war, auf 25 g Kohle 44,2 mg Methylenblau und 18,8 g Kristallponceau. Dieses Resultat ist dem der Wolle ähnlich, welche in der Regel eine größere Quantität basischen wie sauren Farbstoffes adsorbiert. Daraus ersieht man, welch enorm wichtige Rolle eine minimale Quantität fremder Substanzen spielen kann. Was die Wolle angeht, so haben unsere Versuche sich auf eine große Reihe von Proben sowohl nicht bearbeiteter Wolle wie

Digitized by Google

von Wolle in Strängen erstreckt. Die letzteren waren dem Handel entnommene Produkte, während die ersteren von der Tuchfabrik Meyer in Moudon (Schweiz) herrührten. Es war unerläßlich, die Wollproben gründlich zu waschen, um auch die letzten Elektrolytspuren zu entfernen, die sie enthalten konnten. Zu dem Zweck wurden die rohen Wollen in kleine Kanevassäcke gebracht, und da einige Wollen nur eine oberflächliche Entfettung erfahren hatten, haben wir sie zuvor in lauem Seifenbad gewaschen, mit Seife eingerieben, in lauem und dann in kaltem Wasser gewaschen. Diese Behandlung wurde dreimal wiederholt unter gleichen Bedingungen. Sie wurde dann noch einmal auf die gesponnenen Wollen, die zusammengenommen wurden, und ebenso auf die rohen Wollen getrennt angewendet, und dann wurden alle zusammen wieder zweimal eingeseift und in demselben Behälter gewaschen, und zwar zunächst in lauem und dann in kaltem Wasser. Schließlich wurden alle Proben einer längeren Wäsche in destilliertem Wasser unterzogen, dann an der Luft getrocknet und in Gefäße gebracht, die mit Glasstöpseln verschlossen wurden. Das Wasser wurde im Trockenschrank bei 85° bestimmt, wobei ungefähr je 1 g jeder Wolle in ein Meßgefäß gebracht wurde. Diese Bestimmungen wurden am gleichen Tage und unter gleichen Bedingungen für alle Wollen gemacht, um Fehler zu vermeiden, die auf Änderungen der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen wären.

Wie die folgende Tabelle zeigt, variiert die Menge des in der Wolle enthaltenen und in der angegebenen Weise bestimmten hygroskopischen Wassers in den Grenzen 8,11 und 12,6%.

In einer ersten Versuchsreihe[1]) haben wir 3 g jeder Wollsorte gewogen und sie in geschlossene Gefäße mit 200 ccm reiner Methylenblaulösung von solcher Konzentration gebracht, daß jedes Gefäß 0,3 g Farbstoff (1,5‰) enthielt. In der zweiten Versuchsserie wurden 5 g Wolle in eine Kristallponceaulösung von 2 g auf 200 ccm gebracht. In beiden Fällen dauerte die Berührung 5 Tage bei einer Temperatur von 18°. Die Titrierung des nicht adsorbierten Farbstoffes wurde durch Methylenblau unter Zuhilfenahme einer Lösung von bekanntem Kristallponceaugehalt gemacht. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle Seite 157 verzeichnet.

Es wäre natürlich verfrüht, allgemeine Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten zu ziehen, zunächst weil die Zahl der untersuchten Wollen eine sehr beschränkte ist. Dann müßte man auch

[1]) Pelet-Jolivet und Andersen, Rev. gén. mat. col., p. 201 (1908).

Digitized by Google

Nr.	Bezeichnung der Wollproben	Wasser %	Adsorb. Methylenblau per 1 g trockene Wolle mg	Adsorb. Kristallponceau per 1 g trockene Wolle mg
	a) Nicht bearbeitete Wollen			
1.	Merinoswolle von Port-Philippe (Australien), extra fein und warm gewaschen	10,28	28	—
2.	Süddeutsche Wolle, gewaschen . .	10,20	28	—
3.	Italienische Wolle, gewaschen. . .	10,40	33	—
4.	Ungarische Wolle mittlerer Feinheit, gewaschen	9,82	36	—
5.	Schweizer Wolle, weiß, gewaschen	9,52	42	—
6.	Wolle von Port-Philippe, bessere, kalt gewaschen	10,55	22	5,1
7.	Neuseelandwolle, kalt gewaschen .	10,41	26	5,6
8.	Wolle aus Port-Philippe, extra lang, gewaschen	10,08	27	2,6
9.	Wolle aus Buenos Aires, gewöhnliche, gewaschen	10,97	33	5,1
10.	Grobe Wolle vom Oberen Wallis (Schweiz), starke gerade Fasern, von Hammeln	12,60	36	6,8
11.	Schweizer Wolle, braune, gewaschen	10,05	47	8,9
	b) Wolle in Strängen			
12.	Hamburger Wolle Nr. 6, 5 Fäden	9,10	47	4,8
13.	Kaschmirwolle Nr. 40, 8 Fäden . .	9,08	52	6,1
14.	Englische Wolle Nr. 20, 6 Fäden	8,64	60	4,0
15.	Englische Wolle (gefilzt), mittlere Qualität	8,11	63	8,9
16.	Botanywolle	9,46	65	6,5
17.	Gerauhte Wolle Nr. 36, 8 Fäden	10,08	69	5,9
18.	Andalusische Wolle	9,17	80	5,1
19.	Gobelinwolle, 4 Fäden	9,38	65	—
20.	Terneauwolle, supra, 4 Fäden. . .	9,40	69	—

untersuchen, ob die Zusammensetzung der verschiedenen zur Verwendung gelangten Wollen identisch ist oder nicht, was sehr schwer festzustellen ist in Anbetracht des noch rudimentären Standes unserer Kenntnisse von den Gespinnstfasern. Man müßte auch bestimmen, inwieweit die aufeinanderfolgenden Waschungen das Adsorptions-

Digitized by Google

vermögen ändern und ob für jede Wolle ein charakteristisches Grenzabsorptionsvermögen besteht. Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist, daß das Methylenblau regelmäßig in viel größerer Menge adsorbiert wird wie das Ponceau, was der Tatsache entspricht, daß in Gegenwart von Wasser die Wolle leicht negativ ist.

Wir haben noch einmal vier der Strangwollen aus unseren vorhergehenden Versuchen, die Nummern 19, 18, 12 und 15 genommen und sie von neuem einer Wäsche unterzogen, indem wir sie dreimal in lauem Wasser einseiften, sie dann zweimal 24 Stunden in Seifenwasser liegen ließen, darauf eine gründliche Wäsche in gewöhnlichem Wasser vornahmen und sie endlich während einer Nacht in destilliertem Wasser hielten. Nach Trocknung der Wolle haben wir Wasser und Asche bestimmt und 5 g Wolle entnommen, welche während fünf Tagen in 200 ccm 1,5‰ Ponceaulösung getaucht blieben, und 3 g in einer Lösung gleichen Volumens und Gehaltes von Methylenblau. Die Wollen wurden dann genau wie früher behandelt, gewaschen, an der Luft getrocknet und dann in Ponceau- bzw. Methylenblaulösung getaucht.

Anzuführen ist, daß die Wollen durch die letzten Waschungen anfingen filzig zu werden. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Wollart	Wasser %	Asche %	Adsorb. Methylenblau mg per 1 g Wolle	Adsorb. Kristallponceau mg per 1 g Wolle
Zuvor erhaltene Resultate:				
Gobelin Nr. 19	9,38	—	65	—
Andalusische Nr. 18 . . .	9,17	—	80	5,1
Hamburger Nr. 12	9,17	—	47	4,8
Englische Nr. 15	8,11	—	63	8,9
Zweite Wäsche:				
Gobelin Nr. 19	13,36	1,67	67	2,8
Andalusische Nr. 18 . . .	12,79	1,85	83	2,6
Hamburger Nr. 12	12,59	1,26	52	2,8
Englische Nr. 15	12,86	1,80	70	3,2
Dritte Wäsche:				
Gobelin Nr. 19	11,8	1,40	70	1,0
Andalusische Nr. 18 . . .	11,3	1,88	83	0,4
Hamburger Nr. 12	11,4	1,30	52	2,0
Englische Nr. 15	11,0	1,46	72	0,6

Digitized by Google

Die Aschemenge der verschiedenen Wollen variierte kaum bei den letzten Waschungen. Die Menge fixierten Methylenblaus nahm leicht zu, während die Menge des fixierten Ponceaus abnahm. Es ist nicht möglich, wenigstens was das Ponceau betrifft, diese Schwankungen auf Versuchsfehler zurückzuführen, denn die Nuancen der Wollen waren sehr verschieden; noch rot nach der Färbung der zweiten Wäsche, wurden sie nur noch rosa durch die Färbung nach der dritten Wäsche.

Diese Unterschiede lassen sich aus der Wirkung der Seife erklären. Bei jeder Wäsche wurde eine neue Quantität Seife durch die Wolle fixiert und infolgedessen wurde die Adsorbierung der Farbstoffe durch kleine Mengen Ätznatron bedingt, die sich in dissoziiertem Zustand in der Seife befanden.

Es schien uns von Nutzen, den Einfluß der verschiedenen Waschmethoden auf Wollen[1]) gleicher Art zu untersuchen und dann das Adsorptionsvermögen für Kristallponceau und Methylenblau zu bestimmen. Zu dem Zweck haben wir eine genügende Menge der Wolle genommen, die wir immer für unsere Versuche verwendeten. Es ist das eine gesponnene und gerauhte Wolle bester Qualität. Die Rückstände einiger Aschebestimmungen erlaubten uns eine qualitative Analyse der Asche. Sie enthielt: **Ca**, Na, Al, Spuren von Mg, $\mathbf{H_2SO_4}$, H_3PO_4 und **kein** HCl. Für jeden Versuch verwendeten wir ungefähr 20 g Wolle. Folgendes war die Behandlungsweise bei:

A keine Behandlung;

B lange mit Seife gewaschen (6mal), dann mit gewönlichem Wasser abgespült und dreimal in destilliertem Wasser gewaschen.

Diese Behandlung befolgen wir gewöhnlich für alle Wollen, die zu unseren Adsorptionsversuchen dienen. Die mit der Wolle B erhaltenen Resultate können also mit denen früherer Versuche verglichen werden.

C Die Wolle zweimal in destilliertem Wasser gewaschen, jedesmal 20 g Wolle in 2 l Wasser.

D Sechsmal gewaschen in destilliertem Wasser, jedesmal 20 g Wolle in 2 l Wasser; die Wolle wird häufig ausgepreßt und im ganzen mehr als 8 Stunden im Wasser gelassen.

E Einmaliges Einseifen in lauem Wasser ohne jede spätere Wäsche.

F Einmaliges Einseifen und Waschen in destilliertem Wasser.

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen von H. Siegrist.

Digitized by Google

G Zweimal eingeseift, dreimaliges Waschen in destilliertem Wasser.

H Zweimal eingeseift, Wäsche in destilliertem Wasser, dann Einbringen in Wasser, dem verdünnte Salzsäure zugesetzt ist, in der Weise, daß die Flüssigkeit stets eine saure Reaktion zeigt. Nach sechsstündigem Verweilen in diesem gesäuerten Bade wird die Wolle sechsmal in destilliertem Wasser gewaschen.

I Zweimaliges Einseifen, Waschen und Einbringen in ein Bad, das NaOH $^{n}/_{100}$ enthält, darauf zweimaliges Waschen in destilliertem Wasser.

J Gleiche Behandlung wie die Wolle H, aber nach Verbringen in das Salzsäurebad wurde wiederholt durch Zusatz von NaOH $^{n}/_{100}$ neutralisiert, bis die Flüssigkeit genau für Methylorange neutral war, darauf zwei Waschungen in destilliertem Wasser.

In jedem Bad, in das die Wollen getaucht sind, werden sie häufig ausgedrückt und gepreßt, damit sie sich gut vollsaugen und die Verteilung der Salze oder anderen Elektrolyten erleichtert wird.

Für jede gewaschene Wolle hat das letzte Verweilen in destilliertem Wasser eine Lösung ergeben, deren elektrische Leitfähigkeit man gemessen hat. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, variiert die Leitfähigkeit des Waschwassers sehr von einer Wolle zur andern.

Nach der Wäsche wurde eine jede Wolle in einem Raum getrocknet, in welchem keine fremden Dämpfe vorhanden waren, und nach vollzogener Trocknung an der Luft bestimmten wir das Wasser bei 85° und die Asche. Um die Asche zu bestimmen, verwendete wir ungefähr 3 g Wolle, um genügend genaue Resultate zu erzielen. Die nachstehende Tabelle gibt die Asche und das Wasser jeder Wolle bei 85° an. Die Wolle wurde darauf in Gefäßen aufbewahrt, die sorgfältig mit Glasstöpseln verschlossen wurden.

Die Adsorption des Kristallponceaus und des Methylenblaus ging unter folgenden Bedingungen vor sich: Wie gewöhnlich, bemerkten wir, daß das Methylenblau konstant in größeren Mengen adsorbiert wurde, wie das Ponceau, weil die Wolle negativ ist. Wir haben das Methylenblau durch 2 g jeder Wolle und das Kristallponceau durch 3 g adsorbieren lassen. Diese Mengen drücken die organische Substanz aus, Asche und Wasser sind also von diesen 2 resp. 3 g abgezogen. Jede Wolle wurde nach Wägung in 200 ccm 8 $^{n}/_{5000}$ Kristallponceau resp. 200 ccm 12 $^{n}/_{5000}$ Methylenblau gelegt.

Digitized by Google

Die Titrierungen wurden mindestens zweimal mit 20 ccm der Farblösung ausgeführt nach mehrtägiger Adsorption bei 17°. Man titriert mit einer Farblösung von ungefähr doppelter Konzentration.

Wollart und Behandlung	Asche %	Wasser %	Leitfähigkeit des letzten Waschwassers (Leitfähigkeit des destillierten Wassers = 1)	Adsorb. Kristallponceau mg	Adsorb. Methylenblau mg
A Keine Wäsche. .	0,067	10,44	—	56,6	2,9
B Seife 6mal, 3mal destill. H_2O . . .	1,04	10,38	10	11,5	58,5
C Dest. H_2O, 2mal	0,064	9,83	150	36,2	2,2
D Dest. H_2O, 6mal	0,077	10,42	37	39,2	1,4
E Seife 1mal. . . .	0,604	10,81	533	28,9	4,3
F Seife 1mal, dest. H_2O, 1mal. . . .	0,113	10,92	13	15,1	4,3
G Seife 2mal, dest. H_2O, 3mal. . . .	0,274	10,82	10	9,05	16,4
H Seife 2mal, H_2O 1mal, (HCl) nachher H_2O	0,087	11,09	69	39,2	0,8 à 0,0
I Seife 2mal, NaOH, dest. H_2O 2mal.	0,617	11,84	10	7,2	53,5
J Seife 2mal, H_2O, HCl (NaOH) H_2O 6mal.	0,085	12,04	46	41,0	0,8

Diese Resultate waren geeignet, uns zu überraschen; wir fanden nämlich entgegen unserer Annahme, daß die Wolle in vielen Fällen mehr Ponceau wie Methylenblau adsorbierte, was bedeutete, daß die verwendete Wolle sauer sein mußte. So ist jedoch das tatsächliche Ergebnis unserer Versuche. Die vollständig eingeseifte Wolle B ergab ähnliche Resultate wie die früher erhaltenen; die 2mal geseifte, dann mit NaOH behandelte Wolle (I) kommt ihr am nächsten; dann folgt die 2mal geseifte und 3mal in destilliertem Wasser gewaschene Wolle G, die etwas mehr Ponceau wie Methylenblau adsorbiert. Die übrigen Wollen adsorbieren alle mehr Ponceau als Methylenblau, was beweist, daß sie durchweg sauren Charakter haben. Zu bemerken ist der geringe Einfluß eines kurzen Ver-

Digitized by Google

weilens in Natronlauge bei der Wolle I, welche dieselben Farbstoffmengen wie die Wolle H adsorbiert, die bis auf die Natronlauge gleiche Behandlung erfahren hat. Die Wollen C und D zeigen den schwachen Einfluß der Wäsche in destilliertem Wasser.

Unsere Vermutung, daß die unbehandelte Wolle (Wolle bester Qualität) Säure enthalte, wurde durch die folgende Probe bestätigt. Wir nahmen 1 kg dieser noch nicht behandelten Wolle und wuschen sie in 6 Liter destilliertem Wasser. Die Analyse des Waschwassers ergab, daß die besagte Wolle an das Wasser 0,5 g H_2SO_4 per kg Wolle abgegeben hatte. Auch ließ sich das Vorhandensein von Cl-Spuren mit Silbernitrat feststellen, so daß wahrscheinlich Cl ein Bestandteil der Asche ist. Es war also zweifellos, daß die gesponnene Wolle, deren wir uns bei diesen Versuchen bedienten, mit Schwefeldioxyd gebleicht worden war, das sich später in Schwefelsäure verwandelte, welche durch Wäsche nicht zu entfernen war.

Diese Resultate tun die bedeutenden Schwierigkeiten dar, denen man beim Waschen von Wolle begegnen kann. Alle unsere Ergebnisse lassen auch den großen Einfluß der adsorbierten Elektrolyten auf die Fixierung der Farbstoffe erkennen, und zwar rechnen wir unter die adsorbierten Elektrolyten auch gewisse Bestandteile der Asche der Wolle. Wir fragten uns, ob es möglich sei, die Asche der Wolle beinahe vollständig zu entfernen und welches das Adsorptionsvermögen einer so erhaltenen Wolle wäre, die man als „reine" Wolle betrachten könnte.

Wir wählten eine genügende Menge Wolle und unterzogen sie folgenden Behandlungen:

Unsere unbehandelte Wolle wurde gründlich in einer Lösung von Seife in lauem destillierten Wasser eingeseift. Die Schwefelsäure dieser Wolle wird also vollständig neutralisiert und die Faser ist nun basisch; wir wuschen sie dann in heißem destillierten Wasser. Die Leitfähigkeit der ersten Waschwassermengen nimmt sehr schnell ab. Wir setzten die Waschungen fort, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers konstant blieb. Im Verlauf dieser Behandlungen wurden 30 g Wolle in ungefähr 80 Liter heißem destillierten Wasser gewaschen. Bei jeder Wäsche wurde die Wolle mehrmals ausgepreßt, um ein rasches Vollsaugen und Ausziehen zu erzielen. Die Wolle war nach den Waschungen leicht verfilzt und man mußte sie mit der Hand entfilzen durch Trennen der einzelnen Fäden voneinander. Wir bezeichnen diese Wolle mit Nr. 1. Da die Vermutung nahe lag, daß die löslichen Bestandteile der Asche,

Digitized by Google

sowie die adsorbierten Elektrolyten noch nicht vollständig durch die nach der oben angegebenen Weise vorgenommenen Waschungen entfernt seien, setzten wir für einen Teil der Wolle Nr. 1 die Wäsche in destilliertem Wasser fort (bis zu zehnmal). Das so erhaltene Produkt bezeichnen wir mit Nr. 2.

Da man ferner vermuten konnte, daß das von der Wolle adsorbierte Natronhydrat von der Zersetzung der Seife herrühre, behandelten wir einen Teil der Wolle Nr. 2 in einem leicht mit Essigsäure angesäuerten Bade, um das eventuell adsorbierte und noch von der Faser zurückgehaltene Natronhydrat zu neutralisieren. Auf diese Weise mußte sich Natronacetat bilden, das leichter mit destilliertem Wasser zu entfernen ist. Die so behandelte Wolle, die auch ein wenig Essigsäure adsorbiert hatte, wurde dann viele Male in heißem destillierten Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers konstant blieb. Wir bezeichnen sie mit Wolle Nr. 3.

Wir bestimmten die Asche dieser Wollen und ihr Adsorptionsvermögen für Methylenblau und Kristallponceau.

3 g dieser Wollen Nr. 1, 2 und 3 wurden in 200 ccm Methylenblaulösung $12\,^{n}/_{1000}$, respektive in 200 ccm Kristallponceaulösung $8\,^{n}/_{1000}$ gelegt. Wir wählten absichtlich diese verhältnismäßig verdünnten Lösungen, da wir annahmen, daß die Menge fixierten Farbstoffes sehr gering sein werde, und um die Fehler einer volumetrischen Bestimmung bei konzentrierter Lösung zu vermindern.

Folgendes sind die Ergebnisse:

Wolle	Wasser	Asche	Adsorb. Methylenblau per 3 g trockene Wolle	Adsorb. Kristallponceau per 3 g trockene Wolle
	Proz.	Proz.	mg	mg
1	11,8	0,068	10,5	5,2
2	11,5	0,06	10,5	5,7
3	9,62	0,054	10,6	11,7

Methylenblau fixiert sich auf der Wolle Nr. 3 in derselben Weise wie auf Nr. 1 und Nr. 2; Kristallponceau färbt Nr. 3 stärker. Die Wolle Nr. 3 ist also noch positiv geladen, wahrscheinlich infolge Essigsäurespuren.

Die in diesen Wollen enthaltene Aschemenge ist außerordentlich gering zum Unterschied von früher angegebenen Resultaten (S. 158), wo die Wollen nicht so gründlich in destilliertem Wasser behandelt und außerdem der Einwirkung gewöhnlichen Wassers ausgesetzt waren, aus dem sie Kalksalze adsorbiert hatten.

Diese Untersuchungen, die weiter zu verfolgen sind, zeigen,

Digitized by Google

daß die „reine" Wolle, d. h. eine Wolle, die vollständig von mineralischen Substanzen befreit ist, kaum zu realisieren ist. Hinzuzufügen ist noch, daß diese Wollen, die sich der „reinen" Wolle nähern, leicht bei den verschiedenen Behandlungen, denen man sie aussetzt, filzen. Das Filzen verhindert eine gleichmäßige Fixierung des Farbstoffes, um so mehr als die Färbeversuche stets kalt vorgenommen werden.

Fall einiger Wollen, die mit verschiedenen Reaktiven behandelt wurden[1]). Angesichts der durch die Berührungselektrisierung gelieferten Ergebnisse fühlten wir uns veranlaßt, die Wirkung verschiedener Reaktive auf Wolle zu untersuchen und dann das Adsorptionsvermögen zu bestimmen. Bekanntlich liefert die Literatur zahlreiche Aufschlüsse über den vorliegenden Gegenstand, besonders was die Wirkung des Chlors, der salpetrigen Säure usw. auf die Wolle angeht; doch ließ sich im voraus annehmen, daß, abgesehen von der effektiven Wirkung des Reaktivs auf die Wolle, einige der sich widersprechenden Ergebnisse, die wir in der Literatur finden, zum Teil wenigstens mit Erscheinungen der Berührungselektrisierung in Zusammenhang gebracht werden könnten.

Um diese Frage teilweise aufzuklären, führten wir folgende Versuche aus, von denen sich jeder auf ungefähr 20 g Wolle bezieht:

I. Wolle in eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natrium getaucht, dann Zusatz von Salzsäure. Diese „Diazotierung" ist dunkel und kalt ausgeführt. Die Wolle bleibt einen Tag in dieser Lösung.

II. Ein Strang Wolle erfährt dieselbe Behandlung wie oben unter sonst gleichen Bedingungen, aber dunkel und warm (zwei Stunden lang).

III. Gleiche Behandlung wie zuvor, aber bei Licht und kalt.

IV. Gleiche Maßnahmen, aber bei Licht und warm.

Alle diese Wollen werden nach ihrer Entnahme aus dem Bad lange in gewöhnlichem Wasser gewaschen, dann in destilliertem Wasser so lange, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers konstant bleibt.

V. Die Wolle wurde in $^1/_2$ Liter bei 16° gesättigtes Chlorwasser getaucht, sie blieb eine halbe Stunde in dieser Lösung und wurde dann wie die vorigen gewaschen.

VI. Wolle mit einer Lösung Natriumhypochlorit behandelt (NaOCl); diese Lösung ist basisch.

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen von H. Siegrist.

Digitized by Google

VII. Gleiche Behandlung wie VI, aber man setzt der NaOCl-Lösung HCl zu, um Chlor abzuscheiden und in saurem Milieu zu operieren.

VIII. Wolle in eine $5\,^0/_{00}$ Kaliumpermanganatlösung getaucht. Die Wolle ist bei der Entnahme vollständig braun infolge Ablagerung von MnO_2, sie wird dann wie die vorigen gewaschen.

IX. Verfahren wie unter VIII, danach Behandlung mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure, um das auf der Faser abgelagerte MnO_2 vollständig zu entfernen.

X. Wolle in eine $1\,^0/_0$ Natriumbisulfitlösung getaucht.

XI. Verfahren wie unter X, der Natriumbisulfitlösung wird Salzsäure zugesetzt.

XII. Wolle behandelt mit Wasserstoffsuperoxyd (Handelslösung), das um sein Wasservolumen verdünnt ist.

XIII. Gleiche Behandlung wie unter XII, das Wasserstoffsuperoxyd aus dem Handel wird vor dem Zusetzen durch NaOH neutralisiert.

XIV. Wolle mit einer wässerigen Formaldehydlösung ($^1/_5$) behandelt.

Nach der Behandlung sind alle Wollen gründlich in gewöhnlichem, dann vielmals in destilliertem Wasser gewaschen, was so lange fortgesetzt wird, bis das letzte Bad von 2 l, in das die Wolle mindestens 2 Stunden getaucht war, eine Leitfähigkeit ergibt, die nicht mehr als zehnmal so groß ist wie die destillierten Wassers. Diese Waschungen werden kalt vorgenommen, sie dauern sehr lange und es gehen im Durchschnitt 70 l destilliertes Wasser über jede behandelte Wollprobe von 20 g. Diese Wäschen sind noch ungenügend, aber auch wenn man sie noch länger ausgedehnt hätte, so wäre es doch nicht gelungen, die Leitfähigkeit des Wassers noch in merklicher Weise zu vermindern.

Die behandelten Wollen zeigten vor der Färbung ziemlich charakteristische Unterschiede. Diejenigen, welche kalt eine Diazotierung erfahren hatten, waren gelb; die warm behandelten gelbbräunlich; die in das chlorhaltige Wasser getauchte Wolle war weiß und leicht gelblich; die in NaOCl gebrachte etwas stärker gefärbt wie die vorige. Diejenige Wolle, welche der Einwirkung von NaOCl und HCl ausgesetzt worden war, war gelblich. Die dem Permanganat beigegebene war braun, die durch das Natriumbisulfit nach $KMnO_4$ entfärbte gelblich; bei den anderen war mit dem bloßen Auge kein Unterschied von der natürlichen Wolle festzustellen.

Nachdem alle Wollen gewaschen waren, wurden sie in einem

Digitized by Google

gelüfteten Raum, der frei von Dämpfen war, getrocknet; dann wurde die Asche und das Wasser für 3 g Wolle (als organische Substanz gerechnet) bestimmt, und die Faser in eine Lösung von 200 ccm $4\,^{n}/_{1000}$ Kristallponceau gebracht. Für das Methylenblau wurden 2 g Wolle abgewogen (als organische Substanz gerechnet) und gleichfalls in 200 ccm $4\,^{n}/_{1000}$ Lösung gebracht.

Die Bestimmungen sind wie früher nach einigen Tagen Berührung bei einer Temperatur von 17° gemacht.

Sämtliche Ergebnisse stehen in der folgenden Tabelle: Es ist auch das Ergebnis der nicht behandelten Wolle angegeben, die sorgfältig geseift worden war und alle Muster zu dieser Serie geliefert hat.

Wollart und Behandlung		Asche %	Wasser %	Adsorb. Kristallponceau mg	Adsorb. Methylenblau mg
Unbehandelte Wolle . . .		1,04	10,38	11,5	58,5
„Diazotierte" Wolle	Dunkel und kalt	0,07	10,69	12	4
	Dunkel und warm	0,27	11,03	12	23
	bei Licht und kalt	0,094	10,74	14	7
	bei Licht u. warm	0,193	10,99	20	36
Chlorierte Wolle	mit Cl-Wasser. .	0,0885	10,49	50,5	13
	mit NaOCl . . .	0,586	11,45	26	59
	mit NaOCl + HCl	0,871	10,77	66,5	87
Wolle mit	$KMnO_4$ behandelt . .	10,05	12,88	26	190
	$KMnO_4$ und dann mit SO_2 behandelt. . .	0,522	11,58	26	56
	$NaHSO_3$	0,48	11,45	10	50
	$NaHSO_3$ + HCl . . .	0,065	11,81	16	7
	Wasserstoffsuperoxyd	0,215	11,40	12	10
	neutralem Wasserstoffsuperoxyd. . .	0,591	10,90	18	50
	Formaldehyd	0,351	11,53	2	43

Diese Resultate dürfen keinesfalls als genügend betrachtet werden, um das Problem der Wirkung der verschiedenen Reaktive auf Wolle zu lösen, aber sie gestatten, sich ein Bild von der Ursache der Widersprüche in früheren Studien zu machen. Tatsächlich ist in den meisten Fällen die Adsorption des Farbstoffes noch beeinflußt durch die während der Behandlung adsorbierten Elek-

Digitized by Google

trolyten, die eine aktive Umkleidung bilden und nach den Regeln der Berührungselektrisierung wirken.

Es ist also illusorisch, bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse untersuchen zu wollen, inwieweit die Behandlung, die die Wolle erfahren hat, oder inwieweit lediglich das Dazwischentreten adsorbierter Elektrolyten von Einfluß auf die Färbung ist.

Die „diazotierte" Wolle zeigt jedoch einen interessanten Fall, insofern die bei warmer Temperatur erhaltenen Ergebnisse von den kalt erhaltenen verschieden sind, sowohl bei Licht- wie dunkler Behandlung. Es ist das eine Tatsache, die sich nur schwer in Einklang bringen läßt mit der Hypothese, daß die Wolle aktive NH_2-Gruppen enthalte.

Mehrfache Färbungen.

Wertvoll ist der Aufschluß, den die Berührungselektrisierungserscheinungen in einfacheren Fällen über die Wirkung der doppelten Farbstoffe und der doppelten Färbungen geben[1]).

In der Histologie und Bakteriologie verwendet man häufig Mischungen saurer und basischer Farbstoffe. Das ist besonders der Fall mit Giemsa- oder Romanowsky-Blau, welches aus der Verbindung von Eosin mit Methylenblau in Gegenwart von Wasser entsteht, wobei der Überschuß an Methylenblau sich in Methylalkohol auflöst. Wenn diese Farbe auf gewisse Zellenelemente aufgebracht wird, so färbt sie den Kern rosa und das Protoplasma der Zelle blau. Andere Farbstoffe können in derselben Weise angewendet werden und Studien in dieser Richtung werden ohne Zweifel wichtige Aufklärungen über die chemische Natur der Zellenelemente geben. Mit Sicherheit kann man schon jetzt sagen, daß die das Eosin fixierenden Kerne positiven Kolloidcharakter zeigen, oder daß die sie bildende Masse durch H-Ionen positiv geladen ist. Umgekehrt haben die das Methylenblau fixierenden Teile negativen Kolloidcharakter, oder sie sind durch OH-Ionen negativ geladen.

So erklärt sich das oxyphile und basophile Verhalten der Zellenelemente und man kann annehmen, daß die amphophilen und neutrophilen Elemente Ehrlichs nur spezielle Fälle der beiden ersten sind.

In der Färbung kann man, von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, einige Anwendungen dieser Wirkung der Ionen voraussehen und auch durchführen. In den folgenden Versuchen betrachten

[1]) Pelet-Jolivet, Rev. gén. mat. col., p. 97 (1908).

Digitized by Google

wir nur die Möglichkeit der Anwendung doppelter Farbstoffe und keineswegs ihre Echtheit.

Tauchen wir z. B. Wolle in ein Färbebad von Naphtholgelb S, so wird die Wolle beim Herausnehmen aus dem Bad gelb gefärbt und durch das Naphtholgelb negativ geladen erscheinen. Wenn man dann die Wolle nacheinander in eine Reihe von sauren Farbstoffbädern mit abnehmendem Farbstoffgehalt bringt, so färbt sich die Wolle nicht oder nur sehr wenig. Eine Serie von vier sauren Farbstoffbädern verschiedener Farben, die die Wolle passierte, gab ihr eine schmutziggelbe Farbe. Wenn jetzt die Wolle zwischen jedem Bad in Säure (schwache Salzsäure) gebracht wird, so ladet sie sich positiv, was ihr ermöglicht, jedesmal neue Quantitäten negativen Farbstoffes zu fixieren, in der Weise, daß sie beim dritten oder vierten Bad dunkelschwarz gefärbt ist. Diese übereinandergelagerten Färbungen zeigen keine so große Echtheit in der Wäsche wie die erste Färbung. Die sukzessive Anwendung saurer Farbstoffe kann als saure Remontage betrachtet werden.

Die basische Remontage in positivem Farbstoffbad wurde ebenso vorgenommen, indem man die Wolle zwischen jedem Färbebad durch Alkalien (Na_2CO_3) passieren ließ.

Immerhin ist zu bemerken, daß mehrere basische Farbstoffe, die nacheinander angewendet werden, ohne daß dazwischen gebeizt wird, sich in bemerkenswerten Mengen fixieren, die viel größer sind als die der sauren Farbstoffe. Dieser Unterschied im beiderseitigen Verhalten ist noch unerklärt.

Es ist leicht, eine neutrale Remontage vorauszusehen, indem man die Fasern abwechselnd durch basische und saure Farbstoffbäder hindurchgehen läßt, wobei der basische Farbstoff dadurch, daß er die Wolle positiv ladet, die Färbung des sauren Farbstoffes erleichtern würde. In der Praxis wendet man häufig das umgekehrte Verfahren an, indem man Baumwolle mit einem direkten Farbstoffe färbt und dann in entfärbendem basischen Bad remontiert. Noch andere Fälle sind möglich, z. B. teilweises Verhindern der Färbung mit basischem Farbstoff durch eine Säure oder der Färbung mit einem sauren Farbstoff durch eine Base, usw.

Bemerkungen über Färberezepte.

Am Ende dieses Kapitels wäre es von Vorteil, die verschiedenen praktischen Färberezepte zu analysieren und die Färbemethoden unter Berücksichtigung der Adsorptions- und Berührungs-

Digitized by Google

elektrisierungserscheinungen zu erklären. Die große Verschiedenheit der Fixierung der Farbstoffe und der Färbemethoden erschwert zwar diese Analyse, immerhin kann man versuchen, einige allgemeine Regeln nachzuweisen.

In der Färbung der sauren Farbstoffe verwendet die Praxis seit langem das saure Bad, doch ist zu bemerken, daß der Färber nie solche Bedingungen anstrebt, daß die konstitutiven Elemente seines Bades die Färbung bis zum Maximum steigern. Im Gegenteil, er vermeidet die Wirkung zu großer Menge starker Säuren und setzt in den meisten Fällen dem Bad Natriumsulfat zu, um die Konzentration der Wasserstoffionen zu vermindern. Wenn er den Niederschlag des Farbstoffes auf die Faser erzwingt, erhält er unregelmäßige Färbungen. Er hat ein größeres Interesse daran, daß der Farbstoff schön gleichmäßig wirkt und sich regelmäßig und langsam niederschlägt.

Wir finden eine analoge Praxis im Fall der basischen Farbstoffe wieder, die man nicht im Beisein von Alkalien, sondern von Essigsäure färbt. Die Essigsäure erfüllt hier einen doppelten Zweck, sie hat die Überführung der Kalksalze, die oft in dem zum Bad bestimmten Wasser vorhanden sind, in Acetate zur Folge, dann trägt sie als Acetat zur Verzögerung der Färbung bei, doch müssen wir bemerken, daß der Praktiker in diesem Fall nicht Salzsäure verwendet. Der Effekt wäre nicht der gewünschte, er zieht wenig dissoziierte Essigsäure vor, die eine schwächere Wirkung wie die Salzsäure hat. Die Salzsäure würde die Färbung viel zu sehr verzögern und die vollständige Ausnutzung des Bades unmöglich machen.

Die Untersuchungen Heermanns haben gezeigt, daß die Beizstoffe im Falle eines mehr basischen Bades eine stärkere Fällung bewirken, aber auch hier geht die Praxis nicht darauf aus, diese Bedingungen herzustellen; oft fügt man sogar dem Beizbad einen Überschuß an Säure hinzu, um einen langsameren, regelmäßigeren und auch widerstandsfähigeren Niederschlag zu erzielen. Diese Regeln treffen wohl für Fasern mit starkem Adsorptionsvermögen zu im Beisein von sich leicht fixierenden Farbstoffen, doch liegen die Verhältnisse ganz anders, wenn der Farbstoff wenig Verwandtschaft mit der Faser hat und das Adsorptionsvermögen der Faser gering ist. Unter diesen Bedingungen ist man in der Praxis gezwungen, das Adsorptionsvermögen der Faser durch vorheriges Beizen zu vermehren. So erklärt sich die Verwendung der Gerb-

Digitized by Google

substanzen auf Baumwolle, um die Fixierung der basischen Farbstoffe zu vermehren, sowie die der Metalloxyde im Falle der Beizenfarbstoffe.

Bei der großen Verschiedenheit der Fixierungsarten der Farbstoffe auf der Faser findet man beständig Spezialfälle. So wird z. B. die Färbung von Wolle mit Eosin, Erythrosin usw. durch Zusatz von Alaun zum Färbebad erleichtert; in diesem Falle sucht man im Gegensatz zu dem Vorerwähnten den Farbstoff durch Anwendung eines Metallsalzes mit dreiwertigen Ionen zu fällen. Beim derzeitigen Stand unserer Kenntnisse der Chemie der Kolloide ist es augenscheinlich, daß eine große Zahl von Tatsachen und interessanten Beobachtungen der Praxis eine völlig zufriedenstellende Erklärung noch nicht finden kann. Es ist da ein weites Feld für Untersuchungen, die heute kaum begonnen sind. Die Berührungselektrisierung und die Adsorption erklären zwar gewisse Tatsachen, können aber nicht den Anspruch erheben, aus sich allein eine genügende Interpretierung aller praktischen Fälle zu ermöglichen. Dafür sind die Erscheinungen der praktischen Färberei denn doch zu kompliziert.

Zum Schluß wollen wir noch anführen, daß in den meisten Fällen der Färber in Lösungen arbeitet, die genügend verdünnt sind, damit die Adsorbierung möglichst vollständig ist und so die Farblösung nach Möglichkeit ausgenützt wird.

Digitized by Google

Sechstes Kapitel.

Relative Echtheit und Widerstandsfähigkeit der Färbungen.

Dieser praktisch so wichtige Teil der Färbung ist Gegenstand von nur sehr wenig theoretischen Untersuchungen gewesen. Eine Untersuchungsmethode gibt es hier noch nicht und die Zahl der Beobachtungen, die übrigens alle relativ sind, ist sehr beschränkt. Eine Definition, und sei es auch nur der Echtheit der Färbung, kann nicht in präziser Form gegeben werden; sie variiert je nach dem Standpunkt, von dem aus man sie betrachtet, und man unterscheidet u. a. Echtheit in Wasser, bei der Wäsche mit Seife (waschecht), beim Walken, am Licht, gegen Alkalien, gegen Chlor, gegen Schweiß, beim Glätten usf. Es handelt sich da um eine Menge grundsätzlich verschiedener Bedingungen, deren Analyse noch dadurch erschwert wird, daß die Farbstoffe wie die Fasern große Verschiedenheiten aufweisen.

Wir verweisen auf die die Praxis der Färbung betreffenden Spezialwerke für alles, was die eigentliche Solidität angeht, und wollen hier nur das prüfen, was sich auf die Echtheit in Wasser bezieht. Bei Gelegenheit früherer Versuche haben wir erwähnt, daß warm ausgeführte Färbungen so lange in warmem Wasser gewaschen wurden, bis das Waschwasser sich nicht mehr färbte, während die kalt gemachten Färbungen in kaltem Wasser gewaschen wurden. Diese Angabe macht eine Unterscheidung der Menge des adsorbierten Farbstoffes in zwei Teile möglich, in einen Teil, der fixiert bleibt, und in einen anderen, welcher abgespült wird.

Diese Unterscheidung ist allerdings eine oberflächliche, denn man kann solche Bedingungen herstellen, daß die bei jeder Wäsche abgespülte Menge langsam und stetig kleiner und kleiner wird,

Digitized by Google

ohne je theoretisch Null zu werden. Es ist dann schwierig anzugeben, wo das Abspülen aufhört.

Sehr interessante, wenn auch wenig zahlreiche Beobachtungen, an die wir erinnern müssen, sind bezüglich der relativen Echtheit der Färbungen gemacht worden. P. W. Dreaper und A. Wilson[1]) haben eine interessante Arbeit über die Echtheit der Färbungen veröffentlicht.

Nachtblau auf Seide gibt eine solidere Färbung bei Temperaturen über 40° wie bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Wirkung nimmt bis auf 100° zu in der Weise, daß wachsende Mengen Farbstoff zur Fixierung kommen.

Eine Lösung kochender Seife oder verdünnten Alkohols entfernt den Farbstoff vollständig von kalt ausgeführten Färbungen; aber in dem Maße, wie die Temperatur des Färbebades zunimmt, wird die Menge des fixiert bleibenden Farbstoffes größer.

Das Anthracenrot 3B ergab analoge Resultate bei Färbung unter verschiedenen Temperaturen mit 0,25% des Gewichts der Faser in einem Farbstoff, der in 2‰ Essigsäure aufgelöst war, mit darauffolgendem Ausziehen mittels neutraler Seife zu 1% bei 55° während 30 Minuten, oder mittels Alkohol bei 78° während einer Stunde. Die Verfasser finden:

Temperatur der Färbung	Auf der Faser bleibender Farbstoff nach Einseifen	Auf der Faser bleibender Farbstoff nach Behandlung mit Alkohol
	Proz.	Proz.
18°	0,002	0,007
40°	0,01	0,015
60°	0,11	0,08
75°	0,13	0,13
90°	0,18	0,17

Versuche mit Benzopurpurin ergaben ähnliche Resultate.

Versuche in derselben Richtung stammen von J. Hübner[2]). Naphtholgelb S, auf Wolle oder Kohle in Gegenwart von Säure fixiert, gibt eine viel widerstandsfähigere Färbung als ohne Säure. Die letzten Spuren lassen sich übrigens nur sehr schwer entfernen. Seife und Soda nehmen die sauren Farbstoffe leichter weg. Ferner hat Hübner noch Wolle mit Scharlach RR gefärbt, gewaschen und mit Nachtblau überfärbt. Mit reinem Alkohol konnte das Nachtblau aus

[1]) Dreaper und Wilson, Journ. Soc. Chem. Ind., p. 167 (1907).
[2]) J. Hübner, Journ. Chem. Soc., p. 1057 (1907).

Digitized by Google

der Wolle entfernt werden, während Scharlach auf der Wolle zurückblieb. Bei Kochen mit Wasser geht der Scharlach in Lösung und das Nachtblau bleibt zurück. Verdünnte Alkohol- oder Ammoniaklösungen erleichtern die Auflösung des Scharlachs. Alkohol von einer gewissen Konzentration löst beide Farbstoffe auf.

P. Sisley wie H. Freundlich und G. Losev gelang es, mit verschiedenen Farbstoffen gefärbte Wolle vollständig zu entfärben, während G. v. Georgievicz es nicht konnte. Dieser Unterschied rührt von den Temperaturbedingungen her; bei Färbungen in kalter Temperatur ist das Ausziehen leichter als bei Färbungen in warmer Temperatur.

E. Knecht[1]) hat eine Reihe von sehr interessanten Versuchen über das Entfernen von auf der Wolle fixierten Säuren und Basen ausgeführt. Obgleich die Elektrolyten sich nicht ebenso wie die Farbstoffe verhalten, so ist es doch wichtig, zu wissen, in welchem Umfange sie eliminiert werden. Er hat folgende Werte gefunden:

Ausziehen adsorbierter Substanzen:

Die ursprüngliche Lösung enthält	H_2SO_4	HCl	KOH
In % der Wolle	5	7,94	2,5
Nach Erwärmung der Wolle in der Lösung enthält die Lösung	1,40	5,00	1,38
1. Auszug mit Wasser, 1 Stunde erwärmt	0,84	1,36	0,49
2. „ „ „ 1 „ „	0,34	0,67	0,28
3. „ „ „ 1 „ „	0,08	0,38	0,16
4. „ „ „ 1 „ „	—	0,18	0,11
5. „ „ „ 1 „ „	—	0,17	0,07
6. „ „ „ 1 „ „	—	0,02	—
Totale im Wasser aufgelöste Menge . . .	2,66	7,78	2,49
Von der Wolle zurückgehalten	2,34	0,16	0,01

Wir haben eine Reihe von Versuchen in gleichem Sinne wie die von E. Knecht vorgenommen mit Schwefelsäure, Salzsäure und Ätznatron ausgeführt.

Verfahren sind wir dabei wie folgt[2]): 20 g Wolle, trocken gewogen, wurden in einen Rundkolben getan, in dem sich die Säure- oder Baselösung befand. Nach fünf Tagen wurde der Rundkolben umgewendet

[1]) Knecht, loc. cit.

[2]) Unveröffentlichte Untersuchungen von A. Siegel.

Digitized by Google

und die Flüssigkeit aufgefangen, bis sie vollständig ausgetropft war, dann gemessen und bestimmt. Man ersetzte jedesmal die ausgelaufene Flüssigkeit durch 500 ccm destillierten Wassers, ließ fünf Tage in Berührung und ging an die Herausnahme der Flüssigkeit, Messung und Bestimmung wie zuvor. Dieselbe Operation wurde so oft wiederholt, als die Bestimmungsgenauigkeit erlaubte. Bei den letzten Auszügen wurde der Rundkolben im Wasserbad erwärmt, um die Extraktion zu beschleunigen. Wir haben auch die Leitfähigkeit der Extraktionsflüssigkeit gemessen. Gegen Ende der Versuche nahmen die Leitfähigkeitswerte nicht mehr merklich ab, wahrscheinlich wegen der in der Flüssigkeit sich auflösenden Unreinheiten.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

I.

In dem ersten Bade verwendetes H_2SO_4 n . . . . . 24,5 g
H_2SO_4 in Lösung geblieben . . . . . 19,52 g
Von der Wolle aufgehalten . . . . . 4,908 g

Wolle, jedesmal in 500 ccm H_2O getaucht. Man sucht die 4,908 g H_2SO_4 auszuziehen.

	Auszug	Volumen der dekantierten Flüssigkeit	H_2SO_4 grav. bestimmt	Leitfähigkeit der Flüssigkeit
		ccm	g	
mit kaltem, destilliertem Wasser	1	500	3,3148	21,194
	2	500	0,4773	6,834
	3	500	0,1651	2,856
	4	495	0,0761	1,120
	5	490	0,0603	0,739
	6	477	0,0409	0,509
	7	510	0,0374	0,421
mit warmem Wasser	8	450	0,0216	0,337
	9	565	0,0292	0,294
	10	520	0,0208	0,277
	11	485	0,0248	0,257
	12	485	0,0189	0,187
	13	495	0,0209	0,214
	14	515	0,0222	—
	15	515	0,0157	—

Digitized by Google

II.

Verwendetes H_2SO_4 $^n/_{10}$ . . . . . 2,45 g
H_2SO_4 in Lösung geblieben . . . . . 1,534 g
Von der Wolle aufgehalten . . . . . 0,916 g

Auszug	Volumen der dekantierten Flüssigkeit	H_2SO_4 grav. bestimmt	Leitfähigkeit der Flüssigkeit
	ccm	g	
1	495	0,2847	2,2232
2	490	0,0941	1,1772
3	480	0,0625	0,731
4	510	0,0492	0,5502
5	485	0,0354	0,4191
6	500	0,0287	0,3432
7	545	0,0294	0,2975
8	495	0,0256	0,2675
9	500	0,0226	0,2092
10	550	0,0218	0,2087
11	445	0,0157	—
12	500	0,0148	—

Die Werte der Leitfähigkeiten sind ausgedrückt in spezifischer Leitfähigkeit $\times$ 1000. Die Leitfähigkeit des destillierten Wassers in derselben Einheit ausgedrückt ist 0,0063. Eine außerordentlich interessante Tatsache sind die sehr merklichen Unterschiede der Volumina des nach der Extraktion abgeklärten Wassers. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, erhielt man sehr variable Werte, die noch von einem- zum andernmal Unterschiede zeigten. Das Austropfen der Wolle in dem Rundkolben ging jedoch jedesmal unter den gleichen Bedingungen vor sich, ohne jede Pressung oder Bewegung. Die Natur der Flüssigkeit variierte auch, gegen die dritte oder vierte Wäsche sah die Lösung ganz klebrig aus, als ob wir es mit der Lösung eines lyophilen Kolloids zu tun hätten; mit den folgenden Waschungen verschwand dann die klebrige Beschaffenheit der Lösung. Wir dampfen eine dieser klebrigen Flüssigkeiten ein, in der Meinung, daß sie eine gewisse Menge organischer Stoffe enthalte. Es war in der Tat ein trockener Rückstand organischer Natur wahrzunehmen, aber die Menge war sehr gering und betrug nicht mehr als einige Milligramm.

Digitized by Google

Wenn man die durch die Waschungen ausgezogenen Mengen Schwefelsäure addiert, so findet man

H_2SO_4 n	H_2SO_4 $^n/_{10}$
4,346 g	0,6848 g.

Man kann die in der Wolle gebliebenen Mengen wie folgt berechnen:

H_2SO_4 n	H_2SO_4 $^n/_{10}$
0,552 g	0,2310 g.

Die letzten Ziffern können nicht als genau angesehen werden, denn die Summe der gravimetrischen Fehler, die im Laufe dieser 16 Bestimmungen gemacht wurden, muß diese Ergebnisse beeinflussen. Wir geben die Resultate also nur zur Illustration. Die zu diesen Untersuchungen verwendete Wolle enthielt 0,0024 g Asche und 6,98% Wasser.

Unter identischen Bedingungen ergab uns Salzsäure folgende Resultate:

III.

In dem ersten Bade verwendetes HCl n . . 18,25
HCl in Lösung geblieben 14,8394

Auszug	Volumen der dekantierten Flüssigkeit ccm	HCl gravim. bestimmt g	Leitfähigkeit der Flüssigkeit
1	500	2,4413	26,9688
2	500	0,3963	—
3	500	0,1594	—
4	500	0,0946	1,6796
5	490	0,0563	0,9776
6	465	0,0350	0,6638
7	500	0,0283	0,4992
8	480	0,0157	0,3731
9	500	0,0166	0,2732
10	525	0,0177	0,2627
11	520	0,0182	0,1627
12	470	0,0073	0,1167
13	495	0,0117	0,0772
14	505	0,0044	—
15	520	0,0025	—

Digitized by Google

IV.

In dem ersten Bade verwendetes HCl $^{n}/_{10}$. 1,825
HCl in Lösung geblieben 1,2179

Auszug	Volumen der dekantierten Flüssigkeit ccm	HCl gravim. bestimmt g	Leitfähigkeit der Flüssigkeit
1	500	0,2392	3,9559
2	500	0,1037	1,7119
3	490	0,0590	1,0128
4	470	0,0357	0,6571
5	490	0,0277	0,4607
6	500	0,0205	0,3645
7	550	0,0187	0,2063
8	480	0,0163	0,2077
9	500	0,0107	0,1603
10	520	0,0054	0,1328
11	510	0,0067	—
12	500	0,0032	—

Die Summe des durch Extraktion wiedergewonnenen

HCl n	HCl $^{n}/_{10}$
3,3056 g	0,5471 g

Die in der Wolle bleibende Menge würde (ungefähr) betragen:

HCl n	HCl $^{n}/_{10}$
0,1050 g	0,0600 g

In der Serie mit Ätznatron bedienten wir uns einer $^{n}/_{50}$-Lösung, um ein zu starkes Angreifen der Wolle zu vermeiden. Wir haben volumetrische Bestimmungen vorgenommen, die nur für die ersten Waschungen durchgeführt werden konnten.

20 g Wolle in 500 ccm Lösung, die 0,4 g NaOH enthält. Nach der Adsorption entnahmen wir 375 ccm NaOH, die 0,141 g enthielten, es blieben also noch 0,2120 g in der Wolle. Durch die erste Wäsche wurden 0,0552 g NaOH eliminiert, durch die zweite 0,0423 g, laut volumetrischer Bestimmung. Von der zweiten Wäsche an wurde die volumetrische Bestimmung des Ätznatrons illusorisch.

Digitized by Google

Wir nahmen im ganzen zehn Waschungen vor und bestimmten jedesmal die Leitfähigkeit des Waschwassers. Sie variierte zwischen 0,21998 bei der ersten Wäsche, 0,0668 bei der dritten und 0,0554 bei der zehnten.

Wie man sich davon überzeugen kann, sind die Versuchsschwierigkeiten so groß, daß man aus den Versuchen nicht viel Aufschlüsse über die Widerstandsfähigkeit adsorbierter Elektrolyten beim Waschen entnehmen kann.

Nach dieser Reihe von Waschungen wurden die verschiedenen Wollen und andere analog in verdünnteren Lösungen (wie H_2SO_4 $^n/_{100}$, HCl $^n/_{100}$) behandelte, deren Ergebnisse hier nicht angeführt sind, getrocknet und gewogen. Wir hatten vor der Wäsche 20 g und fanden nun für:

Wolle behandelt mit	Wasser bei 85°	Asche	Gewicht der Wolle nach dem Waschen	Gewichtsverlust
	Proz.	Proz.	g	g
HCl n	6,84	0,14	19,1354	0,8646
HCl $^n/_{10}$	—	—	18,937	1,0630
HCl $^n/_{100}$	6,59	0,12	17,1125	2,8875
H_2SO_4 n	6,98	0,24	19,1937	0,8063
H_2SO_4 $^n/_{10}$	—	—	17,9035	2,0965
H_2SO_4 $^n/_{100}$	7,33	0,12	17,3842	2,6158
NaOH $^n/_{50}$	8,13	0,49	18,430	1,5700
NaOH $^n/_{100}$	9,60	0,42	18,345	1,6545

Es ergibt sich die interessante Tatsache, daß die mit den am meisten verdünnten Reaktiven behandelten Wollen um so mehr Gewichtsverlust aufweisen, je verdünnter die Säure oder Base war, in die sie getaucht wurden.

Diese Resultate scheinen verschiedene von uns gemachte Beobachtungen zu bestätigen, bei denen wir fanden, daß die „reinste" Wolle diejenige war, die am schlechtesten fortgesetztes Waschen vertrug.

Alle diese Wollen sowie ein mit gewöhnlichem Wasser behandeltes Muster wurden darauf in Methylenblau- und Kristallponceaulösungen gelegt, um die Adsorption zu bestimmen.

200 ccm Farbstofflösung mit 2 $^0/_{00}$ Methylenblau und 1 $^0/_{00}$ Kristallponceau; 3 g trockene Wolle in den Methylenblaubädern und 5 g für die Kristallponceaubäder.

Digitized by Google

Wir fanden:

Behandlung der Wolle	Adsorb. Methylenblau mg	Adsorb. Kristallponceau mg
HCl n	24,8	42,6
$HCl^n/_{10}$	25,9	40,0
$HCl^n/_{100}$	20,2	42,6
H_2SO_4 n	15,4	188,0
$H_2SO_4{}^n/_{10}$	14,9	116,3
$H_2SO_4{}^n/_{100}$	15,8	48,4
$NaOH^n/_{50}$	79,0	48,4
H_2O	15,4	98,8

Diese Resultate, die noch die Wirkung der adsorbierten Elektrolyten erkennen lassen, ermöglichen die Feststellung der Tatsache, daß die Behandlung der Wolle mit normaler Schwefelsäure und darauffolgende Waschungen eine viel größere Wirkung auf die Wolle gehabt haben wie die Salzsäurebehandlung. Es folgt daraus, daß Schwefelsäure viel schwerer zu entfernen ist (wenn man nach den adsorbierten Ponceaumengen urteilt).

Dieselbe Wolle ergibt bei Behandlung mit gewöhnlichem Wasser Resultate, bei denen man leicht den Einfluß der adsorbierten Kalksalze erkennen kann, die eine Verminderung der Fixierung von Methylenblau und eine Vermehrung der adsorbierten Mengen saurer Farbstoffe zur Folge haben.

Diese gefärbten Wollen wurden dann für die folgenden Versuche benutzt. Jede Wolle wurde nach Entnahme aus dem Bad in ein Gefäß mit 200 ccm destillierten Wassers getaucht. Ein Teil der Farbe spülte ab und man bestimmte die Menge Farbstoff, die in der wässerigen Lösung enthalten war. Das ergab eine approximative und natürlich nur relative Messung der Abspülung (siehe folgende Tabellen).

Das Ergebnis der Abspülung bestätigt, was die Färber schon lange aus der Praxis wissen, daß nämlich im Schwefelsäurebad mit sauren Farbstoffen gefärbte Wollen nicht abspülen, während alle anderen den Farbstoff in mehr oder weniger starkem Maße abgeben. Mit Methylenblau in Gegenwart von Ätznatron gefärbte Wolle spült stark ab, und man vermeidet deshalb dieses Färbeverfahren in der Praxis.

Nach der Entnahme aus dem Abspülbad wurden alle Wollen im Trockenschrank bei 85° getrocknet während vier Stunden, dann zog man den Farbstoff durch Wasser aus, indem man die Wolle

Digitized by Google

in einen Soxhletapparat brachte. Die Ausziehung im Soxhlet wurde so lange fortgesetzt, bis die Wolle entfärbt war. Sie bekam ein etwas schmutziges Aussehen. Diese Ausziehung wurde ununterbrochen lange Zeit fortgesetzt. Im Fall des Methylenblaus und des Ponceaus zeigen die mit Ätznatron behandelten Wollen wenig widerstehende Färbungen; nach sechs bis zehn Stunden ist die Entfärbung erreicht. Dagegen widerstehen die mit Schwefelsäure behandelten Wollen viel besser.

Nach beendeter Ausziehung prüften wir die erhaltenen Flüssigkeiten. Im einen wie im anderen Falle erhält man farbige Lösungen, aber weder das Ponceau noch das Methylenblau können bestimmt werden, weder kolorimetrisch noch volumetrisch. Die Lösungen sind trübe, zeigen ausgesprochen kolloiden Charakter und schlagen sich von selbst nach einiger Zeit nieder; kurz, alles zeigt an, daß der Farbstoff sich nicht allein in Lösung befindet.

Diese Flüssigkeiten wurden dann in einer Platinschale eingedampft, und wir bestimmten das trockene Extrakt bei 100° sowie den Glührückstand. Die Resultate sind:

Mit Kristallponceau gefärbte Wollen:

Wolle behandelt mit	Adsorb. Farbstoff	Ausgespülter Farbstoff	Trockener Rückstand bei 100°	Asche des trockenen Rückstandes
	mg	mg	mg	mg
H_2SO_4 n	188	Spuren	373,5	143,0
$H_2SO_4{}^n/_{100}$	48,4	3,88	276,5	137
HCl n	42,6	9,7	192,5	56
$HCl^n/_{100}$	42,6	11,64	308,5	99
$NaOH^n/_{50}$	48,4	9,7	152,0	55,5
$NaOH^n/_{100}$	36,8	17,46	255,5	96

Mit Methylenblau gefärbte Wollen:

Wolle behandelt mit	Adsorb. Farbstoff	Ausgespülter Farbstoff	Trockener Rückstand bei 100°	Asche des trockenen Rückstandes
	mg	mg	mg	mg
H_2SO_4 n	15,4	9,0	553,5	153,5
$H_2SO_4{}^n/_{100}$	15,8	9,0	335,0	147,5
HCl n	24,8	15,2	261,0	135,5
$HCl^n/_{100}$	20,2	13,5	307,0	165,5
$NaOH^n/_{50}$	79,0	31,6	339,5	175

Diese Resultate zeigen, daß die gesamte Extraktion des Farbstoffes durch Wäsche in warmem Wasser (Soxhlet) auf die Dauer

Digitized by Google

möglich ist; in den beiden Fällen der basischen und sauren Farbstoffe sind die Färbungen in Gegenwart von Natronhydrat weniger solid (etwa halb so solid) wie die in Gegenwart von Säure vollzogenen. Die Färbungen im Beisein von Schwefelsäure sind viel widerstandsfähiger und spülen kaum ab im Fall des Kristallponceaus.

Die Extraktion zeigt, daß das, was das Wasser wegnimmt, nicht nur Farbstoff allein ist; es ist stets ein starker Prozentsatz organischer Stoffe mit darunter, die von der Wolle herstammen, wie das die als trockenes Extrakt gefundenen Quantitäten zeigen, die sehr bedeutend sind im Vergleich zur Menge fixierten Farbstoffes. Die Asche des trockenen Extraktes beweist auch, daß gleichfalls mineralische Bestandteile der Wolle mitgerissen werden. Die Asche der Ponceauserie kann nicht von dem Ponceau allein herrühren, da ihre Menge selbst größer als die Menge fixierten Ponceaus ist. Man findet desgleichen eine starke Dosis Asche für die Extrakte der Färbung mit Methylenblau, die selbst nicht von mineralischen Substanzen des Farbstoffs herrühren kann, weil das Methylenblau keine Asche enthält. Immerhin ist es auch möglich, daß diese mineralischen Stoffe von dem zum Teil angegriffenen Soxhletapparat, dem Rundkolben, und dem Kühlgefäß herrühren. Einige dieser Apparate waren neu, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß die Resultate dadurch gefälscht sind.

Wie provisorisch auch immer diese Ergebnisse sein mögen, so geben sie doch nützliche Fingerzeige. Wir nahmen eine Extraktion derselben Färbungen mit dem Soxhlet vor, gleichfalls mittelst Alkohol, und fanden:

	Mit Methylenblau gefärbt	Mit Kristallponceau gefärbt	
	Trockener Rückstand	Trockener Rückstand	Asche
	g	g	g
Wolle mit H_2SO_4 n behandelt	(0,009) 0,1196	(0,183) 0,3130	0,0757
„ „ HCl n „	(0,015) 0,1080	(0,0416) 0,2547	0,0658
„ „ NaOH $^n/_{50}$ „	—	(0,0484) 0,2652	0,1003

Die Zahlen in Parenthese geben die Farbstoffmengen an, die durch die Färbung fixiert worden waren. Wiederum bemerkt man, daß das trockene Extrakt viel bedeutender ist als die fixierte Farbstoffmenge. Die Aschemenge des trockenen Extraktes der Kristallponceaufärbungen ist auch sehr groß, und es muß dieses Ergebnis auf den mineralischen Bestandteil der Wolle zurückgeführt werden in Anbetracht des Umstandes, daß wir in diesem Falle Alkohol verwendet haben und die Apparate zuvor häufig benutzt waren.

Digitized by Google

Bei der Extraktion mit Alkohol bemerkt man auch ein schnelleres Eliminieren der Färbungen mit NaOH behandelter Wollen als solcher, die mit Säuren behandelt wurden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erfahrungen der Praxis.

Wir setzten diese Untersuchungen in der einmal aufgenommenen Richtung fort, wiewohl das Ausziehen mit dem Soxhletapparat nur qualitative Aufschlüsse liefern kann. Wir behandelten also eine Reihe mit Ponceau in Gegenwart von Elektrolyten gefärbter Wollen, um zu untersuchen, ob sich eine Wolle darunter befinde, die besonders echt in heißem Wasser ist.

Bei allen mit Kristallponceau gefärbten Mustern verschwindet die Farbe vollständig; die in Gegenwart von Schwefelsäure gemachten Färbungen sind echter und lassen sich nur nach vier Stunden ungefähr entfärben. Alle anderen Muster sind meist schon nach drei Stunden vollständig entfärbt. Selbst mit Tonerde gebeizte und dann mit Kristallponceau gefärbte Wolle gibt die Farbe vollständig ab. Bei den mit Methylenblau gefärbten Mustern dauert die Extraktion länger (etwa acht Stunden); das in Gegenwart von Natronlauge gefärbte ist am echtesten, auch behält die Wolle eine leicht blaßblaue Farbe.

Wir nahmen zwei Muster dieser mit dem Soxhletapparat ausgezogenen und entfärbten Wollen und färbten sie von neuem unter denselben Bedingungen wie zuvor mit Methylenblau und Kristallponceau. Wir fanden:

früher fixierte Menge Methylenblau . . . . . 26,3 mg per g Wolle,
nach Ausziehen mit dem Soxhlet fixierte Menge 11,1 „ „ „ „
früher fixierte Menge Kristallponceau . . . . 9,8 „ „ „ „
nach Ausziehen mit dem Soxhlet fixierte Menge 6,6 „ „ „ „

Das Ausziehen mit dem Soxhletapparat hatte nicht nur ein Eliminieren des Farbstoffes, sondern auch der adsorbierten Elektrolyten zur Folge. So erklärt sich die geringe Menge Farbstoff, die von dieser Wolle fixiert wird, welche der „reinen" Wolle nahekommt. (Siehe vergleichsweise die Resultate auf Seite 163.)

Es interessierte uns zu wissen, ob die gefärbten und dann im Trockenschrank bei 85° getrockneten Wollen wasserechter seien als nur an der Luft getrocknete Wollen; in dieser Richtung gemachte Untersuchungen ergaben indessen keinen nennenswerten Unterschied.

Wir besitzen eine Sammlung von Textilmustern, die vor ungefähr zehn Jahren gefärbt wurden. Wir unterzogen einige derselben der Extraktion mit dem Soxhletapparat, und indem wir zu gleicher

Digitized by Google

Zeit neuerdings auf dieselbe Weise gefärbte Muster auszogen, konnten wir keinen Unterschied in der Echtheit der alten und der neuen Färbungen feststellen.

Diese Färbungen waren nach der üblichen Färbepraxis vorgenommen. Die Farbstoffmenge macht 1% des Fasergewichts aus und die Elektrolyten H_2SO_4, Na_2SO_4 usw. 5%. Im Falle der basischen Farbstoffe ging eine Beize in einem Bade voraus, das 5% Tannin, auf das Gewicht der Faser bezogen, enthielt.

Nach Ausziehen mit dem Soxhletapparat wurde die Faser eingeseift, um ihre Seifeechtheit zu prüfen.

Auch hier stellten wir keinen nennenswerten Unterschied in der Echtheit der alten und der neuen gefärbten Muster fest.

In den folgenden Tabellen führen wir die Färbungen nach dem Grad ihrer Echtheit geordnet auf, indem wir mit den uns am echtesten scheinenden beginnen.

Die Resultate beruhen auf Schätzung nach dem Aussehen der Muster, sind also sehr relativ und nicht absolut zuverlässig.

Gefärbt mit	Dauer des Ausziehens mit dem Soxhletapparat Stunden	Abnahme der Färbung in Wasser (Soxhlet)	Abnahme der Färbung in Seife
I. Wolle			
Säure Violett 6 BN (Geigy)	12	sehr schwach	schwach
Magdalarot	10	schwach	schwach
Ponceau 6 R (Creil)	10	schwach	ung. 50%
Rhodamin 6 G (Usines du Rhône)	8	ung. 50%	„ 50%
Rhodamin B (B. A. S. F.)	8	„ 80%	„ 80%
Methylenblau (B. A. S. F.)	8	färbt ab (blaßblau)	färbt ab
Rhodamin 6 G (B. A. S. F.)	8	färbt ab	—
Kristallponceau	6	färbt ab	—
II. Baumwolle			
Vesuvin	6	ung. 50%	ung. 50%
Kristallviolett	6	„ 50%	„ 80%
Hoffmanns Violett	6	„ 50%	„ 80%
Safranin	6	„ 50%	„ 80%
Clematin	7	„ 70%	„ 90%
Rheonin (B. A. S. F.)	8	„ 50%	färbt ab
Bismarckbraun	7	„ 80%	ung. 90%

Digitized by Google

Vom Standpunkt der Praxis aus sind diese Ergebnisse zutreffend, denn es ist eine in der Färbepraxis längst bekannte Tatsache, daß gewisse Farbstoffe echter sind wie andere. Wenn man die mit basischen Farbstoffen vorgenommenen Wollfärbungen mit den Färbungen tanningebeizter Baumwolle vergleicht, so findet man, daß gewisse Wollfarbstoffe eine große Echtheit aufweisen, während die von uns auf Baumwolle gemachten Färbungen alle durch heißes Wasser (im Soxhletapparat) angegriffen wurden.

Auch bestehen noch bedeutende Unterschiede im Verhalten von Farbstoffen derselben Klasse und analoger Zusammensetzung; so sind z. B. einige der auf Wolle verwendeten Ponceaufarbstoffe sehr echt, während andere wie das Kristallponceau es nicht sind.

Digitized by Google

Siebentes Kapitel.

Über die Natur der Farbverbindung.

Bis jetzt haben wir hauptsächlich den Mechanismus der Fixierung der Farbstoffe auf den Fasern geprüft, wobei die Erscheinungen der Adsorption und der Berührungselektrisierung eine Rolle spielen. Eine Reihe von Tatsachen der Färberei kann jedoch direkt weder auf die Adsorption noch auf die Berührungselektrisierung zurückgeführt werden. Von einigen dieser Tatsachen ausgehend hat man Hypothesen aufgestellt, welche die wahre Natur der Verbindung des Farbstoffes mit der Faser erklären sollten. Wir sehen uns genötigt, der Vollständigkeit halber die verschiedenen in Frage kommenden Punkte in diesem letzten Kapitel zu besprechen.

Wir werden zunächst die Frage erörtern, welches die Natur der zwischen Farbstoff und Faser auftretenden Verbindung ist. Bei dem beschränkten Raum, der uns zur Verfügung steht, können wir die große Zahl vorliegender Tatsachen und interessanter Hypothesen natürlich nur in gedrängter Fassung resümieren und werden vor allem die Argumente prüfen, die man zugunsten einer definierten chemischen Verbindung zwischen Farbstoff und Faser angeführt hat.

Da sind zunächst eine Reihe von Forschern der Meinung, daß die Wolle im besonderen, aber auch die Seide, den Albuminoidsubstanzen und Aminosäurederivaten gleichzustellen sei.

Sie kamen zu dieser Annahme, indem sie die Wirkung der Farbstoffe auf diese verschiedenen Produkte verglichen und dabei Analogien feststellten. Aus der gesamten diesbezüglichen Literatur geht hervor, daß sich unter den Derivaten, welche als Zersetzungsprodukte der Albuminoide betrachtet werden können, eine Anzahl von Substanzen wie das Glykokoll, das Alanin, das Leucin, das Tyrosin, das Phenylalanin und das Tryptophan befinden, welche die Farb-

Digitized by Google

stoffe nicht fällen, während andere Derivate wie das Guanidin, das Arginin und Histidin sie fällen (W. Suida).

Untersuchungen in gleichem Sinne wurden mit Wollederivaten, u. a. mit Lanuginsäure, ausgeführt.

Aus den Ergebnissen im ganzen geht als sicher hervor, daß die Tierfasern eine frappierende Ähnlichkeit mit Albuminoiden haben. Eine andere Frage ist jedoch, ob es bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse zulässig ist, ohne weitere Beweise eine chemische Verbindung zwischen Farbstoff und Tierfaser anzunehmen und die letzteren als Aminosäuren zu betrachten, von denen gewisse Gruppen NH_2, COOH eine Rolle bei der Bildung der Farbverbindung spielen würden.

Wir müssen bemerken, daß uns die genaue Natur der Albuminoide nicht bekannt ist, und wenn man die Lösungen dieser Substanzen und ihre eventuelle Fällungswirkung auf Farbstoffe studiert, so bleibt man im unklaren darüber, ob die Fällung auf einen chemischen Vorgang zurückzuführen ist, oder ob man es mit einer Kolloidfällung zu tun hat. Wenn man behauptet, es liege chemische Verbindung vor, so wagt man sich da an ein sehr kompliziertes Problem heran, über das man sich unseres Erachtens heute noch nicht mit Sicherheit aussprechen kann.

Auch müssen wir noch erwähnen, daß die Forscher bei der Behandlung von Lösungen albuminoidähnlicher Substanzen oder von Zersetzungsprodukten der Wolle häufig vor der Fällung die Lösungen mit Säuren, Basen oder Salzen behandelt hatten, so daß die nicht eliminierten Substanzen (Elektrolyten) bei der Reaktion ihren Einfluß in dem Sinne geltend machten, daß sie nach den Berührungselektrisierungsregeln in der Mehrzahl der Fälle die Farbstoffällung erleichterten.

Es wäre also bei derartigen Untersuchungen, wenn man sich in einwandfreier Weise aussprechen will, unerläßlich, nur mit Lösungen von bekannter Beschaffenheit zu arbeiten, die nicht mit Elektrolyten behandelt sein dürfen.

Unter anderen Beweisen, die für die rein chemische Verbindung ins Feld geführt werden, finden wir in erster Linie die von den Fasern bei der Berührung mit Elektrolytlösungen hervorgerufene Wärmeabgabe erwähnt. (Vignon). Wir haben früher bereits von der Adsorptionswärme gesprochen (Seite 88), und es geht aus dem bei der Gelegenheit Gesagten hervor, daß selbst in chemischer Hinsicht unveränderliche Körper schon bei der Benetzung mit Wasser

Digitized by Google

Wärme entwickeln, so daß die auf diesen Tatsachen beruhenden Beweise und Interpretierungen zugunsten einer chemischen Verbindung haltlos sind.

Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, hat man die Hypothese aufgestellt, daß die Tierfasern wegen ihrer Albuminoidnatur den Aminosäuren gleichzustellen seien, und seit den Arbeiten von Ed. Knecht[1]), C. O. Weber[1]) und L. Vignon[1]) vermuteten die Anhänger der chemischen Theorie, daß die Wolle und die Seide wie die Aminosäuren aktive NH_2- und COOH-Gruppen enthielten, die eine große Rolle beim Färben spielen sollen. Im Anschluß daran wurde behauptet, daß im Falle von Wolle und Seide diese sonst so komplizierten Substanzen durch die allgemeine Formel

$$W\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases}$$

darstellbar seien, worin W das unbekannte Radikal der Wolle bzw. der Seide bezeichnet. Die Verbindung eines basischen Farbstoffes B würde dargestellt durch

$$W\begin{cases}COOH\cdot B\\NH_2\end{cases}$$

und die eines sauren Farbstoffes A durch

$$W\begin{cases}COOH\\NH_2\cdot A\end{cases}$$

Diese Hypothese ist sehr einfach. Wir müssen nun sehen, ob sie genügt, ob man sichere Beweise für ihre Richtigkeit geliefert hat und ob sie mit den Tatsachen in Einklang ist.

W. Suida[2]) drückt sich in seiner letzten Arbeit über die Beschaffenheit der Wolle folgendermaßen aus:

„Beruht der Färbevorgang bei Schafwolle auf einer Bindung von sauren oder basischen Gruppen der Wolle mit Farbbasen oder Farbsäuren zu schwer- oder unlöslichen Verbindungen, so können folgende Fälle in Betracht gezogen werden:

1. Wolle wird in neutralem Bade mit den Lösungen der Natriumsalze der Farbsäuren behandelt: Es erfolgt keine nennenswerte Färbung der Faser.

2. Wolle wird in sonst neutralem Bade mit den Lösungen der Farbsäuren behandelt: Es erfolgt bei genügender Menge (5 Prozent

[1]) Loc. cit.

[2]) W. Suida, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 2132 (1909).

Digitized by Google

des Wollgewichtes) an Farbsäure eine intensive solide Färbung der Faser.

3. Wolle wird in saurem Bade mit den Lösungen der Natriumsalze der Farbsäuren oder den Lösungen der Farbsäuren selbst behandelt: Es erfolgt stets eine intensive, solide Färbung der Faser.

4. Wolle wird in neutralem Bade mit den Lösungen basischer Farbstoffe (meist Chlorhydrate der Farbbasen) behandelt: Es erfolgt stets eine intensive Färbung.

5. Wolle wird in saurer Lösung mit den Lösungen basischer Farbstoffe behandelt: Es erfolgt gar keine oder nur eine schlechte Färbung der Faser."

W. Suida interpretiert diese verschiedenen Fälle wie folgt:

„Das Resultat des 1. Falles ist leicht zu erklären, indem die sauren Gruppen der Wolle das beständige Salz der Farbsäure nicht zu zerlegen vermögen.

Desgleichen ist das Ergebnis des 2. Falles leicht dahin zu erklären, daß die basischen Gruppen der Wolle direkt die Farbsäure zu binden vermögen.

Auch das Resultat des 4. Falles kann so ausgelegt werden, daß die Salzsäure des basischen Farbstoffes vom basischen Anteil der Wolle, die Farbbase vom sauren Anteil gebunden wird, indessen darf hier nicht vergessen werden, daß ja gleichzeitig eine Hydrolyse der Wolle vor sich geht, daß nicht unerhebliche Mengen Wollsubstanz in Lösung gehen, welche die Salzsäure ebenfalls fesseln, wodurch die Tatsache Erklärung findet, daß sich das gesamte gebotene Chlor in der neutralen Flotte vorfindet, welche auch sehr schön die Biuretreaktion zeigt. In ähnlicher Weise ist es auch zu erklären, daß man im 2. Falle eine größere Menge Farbsäure benötigt; die bei der Hydrolyse in Lösung gehende Wollsubstanz fesselt einen Teil der Farbsäure, letztere übernimmt also die Rolle der in der Praxis zuzusetzenden Säure oder des sauren Salzes, und erst der Überschuß an Farbsäure wird von der teilweise aufgeschlossenen Wolle gebunden. In analoger Art kann auch der 3. Fall gedeutet werden, welche Deutung gleich durch andere Versuche bestätigt werden soll.

Das negative Resultat des 5. Falles läßt sich endlich leicht so erklären, daß die zugesetzte Säure die Hydrolyse und die Absättigung der basischen Gruppen der Wollsubstanz übernimmt, wodurch eine Zerlegung des Farbsalzes unmöglich wird.

Digitized by Google

Die Anfärbung von Schafwolle mit basischen Farbstoffen läßt sich also leicht verhindern, wenn man die Wolle vorher mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, oder wenn man dem Farbbade diese Säuren zufügt."

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir dargelegt, wie wir die von W. Suida betrachteten Fälle interpretieren. Wir halten es für angebracht, gegen die von W. Suida gegebene Erklärung, die übrigens diejenige aller Gelehrten ist, welche die Hypothese einer chemischen Verbindung des Farbstoffes mit der Faser aufrechterhalten, einige Einwände zu erheben.

Seine Erklärung ist annehmbar, wenn sie nur die Wollfaser und den Farbstoff allein angeht, aber sowie Säuren oder Basen hinzukommen, wird der Vorgang komplizierter und die chemische Hypothese allein genügt nicht mehr. Wir wollen den Fall des Zusatzes einer Säure oder einer Base zum Farbstoff betrachten.

Man muß ohne weiteres zugeben, daß die zugesetzten Säuren oder Basen, die im allgemeinen Mineralsäuren oder Mineralbasen sind, als solche ebensogut eine Rolle bei dem Färbevorgang spielen wie die Farbsäuren oder Farbbasen. Es müßte also im Falle eines sauren Farbstoffes, dem man eine Säure zusetzt, die Säure die basischen Wollgruppen neutralisieren und das Färben verhindern. Das Gegenteil ist der Fall. Wie wir bereits bei Gelegenheit des Studiums der Wirkung von Schwefelsäure beim Ponceaufärben gesehen haben, beschleunigen selbst große Mengen Schwefelsäure die Färbung, anstatt sie zu paralysieren. Dieselbe Beobachtung kann man bei Natronhydrat in Gegenwart von basischen Farbstoffen machen.

Es scheint unannehmbar, wenn in der Wolle NH_2- und COOH-Gruppen sind, die reagieren, daß sie nicht vor allem mit den Mineralsäuren und Mineralbasen reagieren.

W. Suida erwähnt auch noch die mehr oder weniger große Leichtigkeit, mit der eine dieser aktiv gedachten Gruppen das Farbsalz zerlegt. So, sagt er, verbindet sich die dem Bade eines basischen Farbstoffes zugesetzte Salzsäure mit den basischen Gruppen der Wolle und macht die Zersetzung des Farbsalzes unmöglich. Diese Erklärung, welche zwar das Verhalten der Farbbasen in Gegenwart von Säuren verständlich erscheinen läßt, kann nicht genügen in den Fällen, wo eine Erhöhung der Farbwirkung auftritt durch Zufügung von Säuren zu sauren Farbstoffen oder von Alkalien zu basischen Farbstoffen.

Digitized by Google

Schließlich müssen wir noch bemerken, daß wir wegen der Tatsachen selbst nicht mit Suida einverstanden sind im 1. Falle, d. h. damit, daß saure Farbstoffe als Salze die Wolle nicht färben. Bei kalter Temperatur ist zweifellos die Färbung schwach, besonders wenn die Berührung zwischen Farbstoff und Faser von kurzer Dauer ist, aber nach längerer Berührung und besonders bei warmem Verfahren erhält man eine Färbung. Man müßte also vom Standpunkt der chemischen Hypothese aus annehmen, daß das Salz der Farbsäure zerlegt wird. Nun weiß man aber, daß Farbstoffe wie die Alkalisalze ganz von der Faser adsorbiert werden, was der von Suida aufgestellten Hypothese der Zerlegung widerspricht.

Hinzuzufügen ist noch, daß diese Hypothese, die schon im Falle des Zusatzes von Säuren und Basen nicht genügt, in keiner Weise die Wirkung der Salze erklären kann.

Man hat auch versucht, direkte Beweise für das Vorhandensein aktiver Gruppen in den Tierfasern zu liefern.

Bei Gelegenheit der Besprechung der Berührungselektrisierung (Seite 137) erwähnten wir die Untersuchungen Gelmos und Suidas über die Wirkung des Essigsäureanhydrids usw. auf Wolle und wir zeigten, daß die Resultate dieser Untersuchungen mit den Regeln der Berührungselektrisierung allein erklärt werden können. Es sind also solche Untersuchungen keineswegs ein Beweis für die aktive Rolle, die gewissen Gruppen der Fasern zufallen soll.

Nach E. Reisse nimmt man an, daß Seide saurer als Wolle ist, und R. Gnehm und Rötheli heben wiederholt die Tatsache hervor, daß Seide sich schlecht mit Farbstoffen stark saurer Natur färbt, wie Naphtholgelb S u. a. Man muß sich jedoch fragen, ob nicht umfassendere Untersuchungen eine rationellere Erklärung dieser Tatsache ermöglichen werden. Tatsächlich hat J. Larguier des Bancels bei seinen neuesten Untersuchungen über das Vorzeichen von Fasern gefunden, daß Seide in Gegenwart von Salzsäure $\frac{1}{1000}$ n positiv wird, während bei denselben Bedingungen Wolle und Baumwolle noch negativ sind; das Umgekehrte trifft jedoch nicht zu, denn er findet nur wenig verschiedene Werte für die Ladung der Wolle und der Seide in destilliertem Wasser oder Ätznatron $\frac{1}{2000}$ n (Seite 103).

Richten wir nun unser Augenmerk speziell auf die Gruppe NH_2. Bekanntlich gibt auf eine Temperatur von 120° gebrachte Wolle Ammoniak ab. Woher kommt dieses Ammoniak? Etwa von einem in der Wolle enthaltenen Salze, von einer noch komplizierteren

Digitized by Google

Verbindungsform oder von einer der aktiven NH_2-Gruppen? Die Frage kann beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ebensowenig im einen wie im anderen Sinne mit Sicherheit beantwortet werden. Man weiß auch, daß in heißem Wasser unter Druck behandelte Wolle zweifellos eine Kolloidlösung liefert. Diese Lösung wird von basischen und Benzidinfarbstoffen gefällt; saure Farbstoffe fällt sie jedoch erst nach Zusatz von Säuren. Die Interpretierung dieser Tatsachen ist heikel, aber in diesem Fall wie in den vorhergehenden müssen wir uns fragen, ob diese Wollösung mit der Wolle identisch ist und ob diese Substanz keine Zersetzung, wie z. B. Bildung von Ammoniak oder anderen Produkten, erlitten hat, die sich bei der Fällung geltend machen.

Eine von E. Justin Müller entdeckte Tatsache ist von dem uns beschäftigenden Standpunkte aus von großer Wichtigkeit. Es gibt bekanntlich Farbstoffe wie Diaminblau R, welche Baumwolle blau, dagegen Seide und Wolle purpurrot färben. Nun hat E. Justin Müller beobachtet, daß mit Albumin präparierte Baumwolle sich mit Diaminblau R blau färbt wie nicht präparierte Baumwolle, während man doch zunächst glauben sollte, daß albuminierte Baumwolle sich wie die Tierfasern verhalten müsse.

Verschiedene Forscher haben die Wirkung salpetriger Säure auf Wolle studiert; diese Wirkung ist jedoch noch wenig aufgeklärt, wie das aus den Untersuchungen von P. Richard[1]), V. Flick[2]), M. Prudhomme[3]), H. Silbermann[4]), E. Grandmougin und Bourry[5]) hervorgeht. Die salpetrige Säure wirkt stark auf Wolle, doch ist es ungewiß, ob dabei eine Diazotierung oder Bildung von Nitrosaminen oder anderen Nitroderivaten stattfindet. Die Ansichten der verschiedenen Forscher, die sich mit der Frage befaßt haben, sind geteilt, einige nehmen sogar an, daß die salpetrige Säure zu gleicher Zeit auf verschiedene Arten wirken kann.

In Wirklichkeit hat man keine definitiven Beweise dafür erbracht, daß etwa in den Tierfasern vorhandene NH_2-Gruppen sich wie Aminoderivate einfacherer Konstitution verhalten und eine normale

[1]) P. Richard, Bull. Mulhouse P. V. 75 (1887).
[2]) V. Flick, Bull. Mulhouse, p. 225 (1889).
[3]) M. Prudhomme, Rev. gén. mat. col., p. 212 (1898).
[4]) H. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chem.-techn. Gespinstfasern **2**, 282.
[5]) E. Grandmougin und Bourry, Rev. gén. mat. col., p. 227 (1899).

Digitized by Google

Diazotierung erleiden. E. Bentz und F. J. Farell[1]) haben recht, wenn sie vermuten, daß die NH_2-Gruppe nicht die ihr zugedachte Rolle spielt; sie bemerken, daß durch die Diazotierung die Fähigkeit, Farbstoffe zu fixieren, nicht geändert wird, was nicht der Fall sein dürfte, wenn die NH_2-Gruppe vernichtet worden wäre.

Einige von uns in dieser Richtung gemachte Untersuchungen bestätigen die Beobachtungen von E. Bentz und F. J. Farell (Seite 166). Bei warmem Verfahren färbt sich mit salpetriger Säure behandelte Wolle gelbbraun, während sie bei kaltem Färben heller wird; die von warm behandelter Wolle fixierten Methylenblaumengen sind größer als die von kalt behandelter Wolle fixierten, während in beiden Fällen beinahe gleiche Mengen Kristallponceau fixiert werden. Dieses Ergebnis erlaubt also nicht, auf das Vorhandensein aktiver NH_2-Gruppen in der Wolle zu schließen.

Bei ihren interessanten Studien über den Färbeprozeß haben R. Gnehm und Rötheli Amidostereate und Amidopalmitate von Neurosanilin hergestellt und diese Aminosäuren Verbindungen mit sauren Farbstoffen eingehen lassen, u. a. mit Naphtholgelb und Pikrinsäure. Zweifellos ermöglichen diese Verbindungen den Gedanken an eine chemische Verbindung der Farbstoffe mit den Tierfasern; aber wenn auch eine Analogie vorliegt, so ist damit doch noch kein Beweis geliefert, und das Studium dieser Art von Verbindungen sollte weiter verfolgt werden, um nachzuweisen, ob eine vollständige Identität vorliegt. Dasselbe kann man von den Salzen sagen, welche die sauren Farbstoffe mit den basischen Farbstoffen bilden und die von A. Seyewetz, W. Vaubel und E. Bartlett, L. Pelet und V. Garuti sowie O. Teague und B. H. Buxton studiert wurden (Seite 42). Diese Verbindungen haben einige Ähnlichkeiten mit den Verbindungen der Farbstoffe und der Fasern, man konstatiert aber auch große Unterschiede zwischen beiden Arten von Verbindungen.

Wir haben zu zeigen versucht, daß die Hypothese eines Vorhandenseins aktiver Radikale in den Tierfasern, die eine Rolle bei dem Färbeprozeß spielen würden, weder begründet noch bewiesen ist. Wir sind aber der Meinung, daß das Verhalten der zahlreichen organischen Verbindungen, welche zugleich NH_2- und COOH-Gruppen enthalten, gegen Säuren und Basen studiert werden muß, um etwaige Analogien mit natürlich vorkommenden komplizierten Stoffen wie Seide und Wolle festzustellen.

[1]) E. Bentz und F. J. Farell, Journ. Soc. chem. Ind., p. 405 (1897).

Digitized by Google

Ein weiterer indirekter Beweis wird durch die Entfärbungskohlen geliefert. Nachdem die neueren Untersuchungen H. Freundlichs und G. Losevs sowie L. Pelets und Grands die Ähnlichkeit der Adsorption von Farbstoffen durch Fasern und durch Entfärbungskohlen dargetan hatten, lag es nahe, zu untersuchen, ob die Entfärbungskohlen aktive Gruppen enthalten. Wenn man das Vorhandensein aktiver Radikale, die bei der Fixierung des Farbstoffes eine Rolle spielen, nachweisen könnte, so wäre damit offensichtlich ein weiterer Beweis für das Vorhandensein aktiver Gruppen in der Wolle und Seide geliefert.

E. Knecht[1]) und nach ihm F. Glassner und W. Suida[2]) stellten die Hypothese auf, daß die Stickstoffgehaltmenge der Entfärbungskohlen in Beziehung zum Adsorptionsvermögen der Farbstoffe stehe. Wir kontrollierten diese Angaben und bestimmten das Adsorptionsvermögen einer Reihe von Entfärbungskohlen des Handels (Seite 58). Wie wir bereits bemerkten, scheint keine Beziehung zwischen Stickstoffgehalt und Adsorptionsvermögen zu bestehen. Indem wir diese Untersuchungen weiter verfolgten[3]), behandelten wir drei verschiedene Kohlenarten: a) Reine Blutkohle M (0,848 % Stickstoff), b) Staßfurter Entfärbungskohle RT (0,6768 % Stickstoff) und c) Knochenkohle K (5,431 % Stickstoff) mit verschiedenen Reaktiven, um ihre chemische Zusammensetzung zu ändern.

Wir verfuhren folgendermaßen:

1. Langes Waschen in heißem destillierten Wasser.
2. Wiederholtes Erhitzen in konzentrierter Salzsäure, um die löslichen Mineralsubstanzen zu entfernen.
3. 3 Stunden langes Behandeln in heißer konzentrierter Schwefelsäure, um eventuell vorhandene Cyangruppen zu vernichten.
4. 3 stündiges Erhitzen in Ätznatron, um vermutliche Aminogruppen ganz oder teilweise zu eliminieren.
5. Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure (Diazotierung), darauf Erhitzen bis zum Aufkochen, um vermutliche NH_2-Gruppen zu vernichten.

Nach diesen Behandlungen wurden die verschiedenen Kohlen sorgfältig in Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers der gewöhnlichen Wassers entsprach, darauf folgte Waschen

[1]) E. Knecht, Rev. gén. mat. col., p. 88 (1908).
[2]) F. Glassner und W. Suida, Liebigs Ann. d. Chem. **357**, 95 (1908).
[3]) Pelet und Mazzoli, Bull. Soc. chim. France, p. 1011 (1909).

Digitized by Google

in destilliertem Wasser, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers nicht mehr merklich abnahm. Die letzteren Waschungen dauerten lange, und wir verwendeten auf etwa 10 g Kohle 10 Liter destilliertes Wasser.

Die Blutkohle und die Staßfurter Kohle RT, die mit Ätznatron behandelt waren, wurden etwas anders gewaschen wie die übrigen Kohlen. Das Ätznatron wird energisch von der Kohle zurückgehalten, und wir haben deshalb den ersten Waschbädern etwas Salzsäure zugesetzt, um das NaOH an der Oberfläche der Kohle in NaCl zu verwandeln, das leichter zu eliminieren ist. Die auch mit Ätznatron behandelte Knochenkohle K wurde lediglich in Wasser gewaschen wie die übrigen Muster.

Die Leitfähigkeitswerte der letzten Waschwassermengen sind im Fall von Knochenkohle K die folgenden:

Mit Salzsäure behandeltes Muster . . . . . doppelte Leitfähigkeit destillierten Wassers
Mit $NaNO_2$ + HCl behandeltes Muster . . . . . achtfache „ „ „
Mit H_2SO_4 behandeltes Muster . . . . . fünfzehnfache „ „ „
Mit NaOH behandeltes Muster . . . . . zwanzigfache „ „ „

Nach Trocknung der Muster an der Luft bestimmten wir den Gehalt an Wasser und Asche aller Proben und den Stickstoffgehalt der Blutkohlen und Staßfurter Kohlen. Die Stickstoffmenge der Staßfurter Kohle schwankte in sehr engen Grenzen; dasselbe gilt für die Blutkohle, mit Ausnahme des mit NaOH behandelten Musters, wo der Stickstoffgehalt auf 0,84 bis 0,76 herabging, und des mit H_2SO_4 behandelten Musters, wo er nur 0,27 % betrug. Im Falle von Knochenkohle K hat sich der Stickstoffgehalt bei den verschiedenen Behandlungen auch wenig geändert, außer bei Behandlung mit Ätznatron, wo die Stickstoffmenge auf 1,386 % zurückging. Dieses Ergebnis hat nichts Überraschendes; weiß man doch, welchen Schwierigkeiten man begegnet, wenn man in Koks und anderen destillierten Kohlen gebliebenen Stickstoff entfernen will, weil er sich sehr hartnäckig auf der Substanz fixiert.

Die gewaschenen Blut- und Staßfurter Kohlen wurden dann in 150 ccm Kristallponceau resp. Methylenblau $8\,^{n}/_{1000}$ gebracht, auf je 5 g organischer Substanz der Muster bezogen. Für die Knochenkohle K verwendeten wir Mengen, die 0,25 g organischer Substanz

Digitized by Google

entsprachen, also 100 ccm Farbstofflösung $8\,^{n}/_{1000}$. Die Bestimmungen wurden wie gewöhnlich ausgeführt.

Wir fanden:

	Wasser bei 100°	Asche	Adsorbiertes Methylenblau	Adsorbiertes Kristallponceau
	Proz.	Proz.	mg	mg
Blutkohle (0,5 g organischer Substanz) behandelt mit				
Wasser	23,2	6,34	311	267
HCl	35,0	6,03	308	276
H_2SO_4	36,5	5,97	311	274
NaOH	35,5	2,78	311	271
$NaNO_2 + HCl$	32,8	5,35	302	271
Staßfurter Kohle RT (0,5 g organischer Substanz) behandelt mit				
Wasser	11,1	10,36	305	285
HCl	11,8	6,5	270	269
H_2SO_4	22,3	5,73	276	285
NaOH	19,9	7,18	321	285
$NaNO_2 + HCl$	19,9	7,18	279	285
Knochenkohle K (0,25 g organischer Substanz) behandelt mit				
Wasser	15,41	17,28	47	20
HCl	21,85	15,25	47	20
H_2SO_4	5,34	14,21	41	20
NaOH	13,47	19,11	69	18
$NaNO_2 + HCl$	2,95	19,13	41	22

Diese verschiedenen Behandlungen änderten nicht in merklicher Weise das Adsorptionsvermögen. Die beobachteten Schwankungen sind vielmehr den Versuchs- und Gewichtsfehlern zuzuschreiben, welch letztere von der hygroskopischen Beschaffenheit dieser Produkte herrührten; auch nicht entfernte Elektrolytspuren sind daran schuld. Die Knochenkohle K, die mit Ätznatron behandelt und lediglich mit Wasser gewaschen ist, liefert den Beweis dafür, denn die Wirkung des adsorbierten NaOH macht sich deutlich bemerkbar durch Verminderung der Menge adsorbierten Ponceaus und durch

Digitized by Google

Vermehrung der adsorbierten Methylenblaumenge nach den Regeln der Berührungselektrisierung.

Wir sehen also, daß es nicht möglich ist, das Adsorptionsvermögen der Entfärbungskohlen auf das Vorhandensein aktiver Gruppen zurückzuführen, und dieser Schluß bildet einen indirekten Beweis für das von uns über die Tierfasern Gesagte.

F. Glassner und W. Suida[1]) sprechen in einer neueren Studie über verschiedene stickstoff- und aschefreie Kohlen, wie Lampenruß und Acetylenruß, die Vermutung aus, daß ein in geringem Maße vorhandenes Adsorptionsvermögen dieser Produkte für Farbstoffe dem Vorkommen hochmolekularer Phenole im Ruße (für die Bindung basischer Farbstoffe) und oxonium- oder karboniumartigen Verbindungen (für die Bindung saurer Farbstoffe) zuzuschreiben sei. Was wir früher bezüglich annehmbarerer Hypothesen gesagt haben, als es die von Glassner und Suida ist, gilt a fortiori für die von den beiden Forschern untersuchten Fälle von Ruß.

Man hat zugunsten einer chemischen Verbindung des Farbstoffes mit der Faser andere Tatsachen angeführt, die auf den Umwandlungen beruhen, die gewisse Farbstofflösungen bei der Berührung mit Fasern erleiden.

Da ist zunächst der berühmte Versuch von Jacquemin[2]) zu erwähnen: farblose Rosanilinlösung färbt bei warmer Temperatur Wolle rot. Man kann jedoch diese Tatsache als Verwandlung der farblosen Base des Rosanilins in farbige Base auslegen; zudem hat Witt gezeigt, daß farblose Rosanilinlösung in Gegenwart von Amylalkohol rot wird, und Sisley hat die von O. N. Witt[3]) angeführte Tatsache bestätigt. Es scheint also, daß es in diesem Falle nicht nötig ist, auf eine chemische Einwirkung der Fasern zu schließen.

Der Äthyläther der Tetrabromphenolphthaleine ist im Säurezustand blaßgelb, während seine Salze blau sind. R. Nietzki[4]) hat gefunden, daß die schwach gefärbte Lösung dieser Säure Seide blau färbt.

Eine Reihe von Azoderivaten zeigen eine ähnliche Erscheinung. Im Säurezustand haben sie eine andere Farbe wie als Salze, und wenn man warm mit der Säurelösung färbt, so färbt sich die Faser in der Farbe des Salzes.

[1]) F. Glassner und W. Suida, Liebigs Ann. d. Chem. **361**, 353 (1908).
[2]) Jacquemin, Compt. rend. Paris **82**, 261 (1876).
[3]) O. N. Witt, Färber-Ztg. **1**, 1 (1891).
[4]) R. Nietzki, Org. Farbstoff.

Digitized by Google

A. Binz und G. L. Schröter, R. Gnehm und Rötheli, Heidenhein sowie P. Sisley erwähnen den Fall der Amidoazobenzoldisulfosäure und einfacher Azoderivate. C. O. Weber, R. Gnehm und Rötheli, P. W. Dreaper und andere geben an, daß das gleiche mit den direkten Farbstoffen für Baumwolle, wie Kongorot und Benzopurpurin usw., der Fall ist.

Wir haben im vorhergehenden bereits den Fall des Kongorots besprochen und gezeigt, daß lediglich die neutralen Salze die Umwandlung hervorrufen und so die Fixierung des Farbstoffes auf der Faser begünstigen.

Wir sehen also, daß Beobachtungen, wie die von O. N. Witt bezüglich der Verwandlung farblosen Rosanilins durch Amylalkohol gemachte, oder die von uns betreffs des Kongorots erwähnte, vorliegen, welche die Bedeutung und Tragweite der Versuche, die die chemische Verbindung dartun sollen, etwas einschränken.

Ein weiteres Argument für die chemische Verbindung wurde aus dem Verhältnis des Gewichts des fixierten Farbstoffes und der Faser hergeleitet. Das Studium der Adsorption zeigt jedoch, daß die fixierte Menge beständig mit der Konzentration wechselt. Allerdings bemerkt man beim Studium der Adsorptionskurve (Fig. 2, Seite 65), daß bei hohen Konzentrationen die Menge adsorbierten Farbstoffes nur sehr wenig zunimmt. E. Knecht[1]) hat diesen Bedingungen beim Färben mit konzentrierten Lösungen entsprochen und gezeigt, daß sich auf 100 Teile der Faser, auf die gleiche Einheit Pikrinsäure bezogen, fixieren:

	gefunden	berechnet	
Pikrinsäure	13,3	—	(1 Mol.)
Naphtholgelb S . . .	20,8	20,6	(1 Mol.)
Tartrazin	22,6	23,1	($^3/_4$ Mol.)
Kristallviolett	8,4	7,94	($^1/_3$ Mol.)

In zwei späteren Abhandlungen[2]) gibt Knecht eine weitere Bestätigung obiger Resultate.

W. Suida[3]) hat gleichfalls Untersuchungen in dieser Richtung ausgeführt.

Wenn auch diese Tatsachen zugunsten der chemischen Verbindungstheorie ausgelegt werden können, so ist doch zu bemerken,

[1]) Loc. cit.

[2]) E. Knecht, Journ. of Soc. Dyers and Colourists, p. 242 (1904) und 111 (1905).

[3]) Loc. cit.

Digitized by Google

daß sie die Möglichkeit einer Adsorptionsverbindung nicht ausschließen, da die Versuche mit konzentrierten Farbstofflösungen nur bei einer einzigen Konzentration ausgeführt wurden.

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit[1]) erwähnten wir einen Fall, in dem wir einen Beweis für die chemische Verbindung sehen zu können glaubten. Wenn man durch langes Waschen mit Wasser oder Alkohol im Soxhletapparat den auf der Wolle fixierten Farbstoff auszieht, erhält man eine Kolloidlösung, die sowohl den Farbstoff wie Zersetzungsprodukte der Wolle enthält. Die gleiche Beobachtung wurde von R. Gnehm und Rötheli gemacht. Da jedoch bekanntlich auch lediglich mit Wasser behandelte Wolle eventuell Zersetzungsprodukte liefert, so kann man einwenden, daß die von uns angeführte Beobachtung kein genügender Beweis für die chemische Verbindung ist.

P. Sisley[2]) hat eine neue Hypothese aufgestellt, die eine Analogie zwischen den von gewissen Pikraten gebildeten Molekularverbindungen und den Farbverbindungen vorsieht. Er bemerkt, daß sich Pikrinsäure in wässeriger Lösung mit gewissen Kohlenwasserstoffen und mit β-Naphthol verbindet in Gegenwart von Säuren, während die Verbindung nicht stattfand in neutraler Lösung. Auch findet er, daß saure Farbstoffe in starker Verdünnung Seide in neutralem Bad nicht färben, während sie imstande sind, in gesäuertem Bade Seide zu färben.

Daraus entnahm Sisley, daß in Anbetracht der zwischen der Bildung des β-Naphtholpikrats und der Färbung mit sauren Farbstoffen bestehenden Analogie die Fixierung des Farbstoffes auf der Faser ebensowohl als eine chemische Verbindung anzusehen sei, wie die β-Naphtholpikratbildung.

Wie wir dargetan haben (Seite 99), ist es leicht, die Rolle der Säuren im Färbeprozeß unter Berücksichtigung der Berührungselektrisierungserscheinungen zu erklären. Es lag also nahe zu untersuchen, ob dieselben Erscheinungen bei der Bildung der Zusatzprodukte der Pikrinsäure eine Rolle spielen. Wir beschränkten unsere Untersuchungen auf die Verbindung der Pikrinsäure und des β-Naphthols.

Wir führten verschiedene Versuchsreihen aus[3]), wobei wir darauf

[1]) L. Pelet-Jolivet, Bull. Mulhouse (April 1909).

[2]) P. Sisley, Bull. Soc. chim. France (Oktober 1908).

[3]) L. Pelet-Jolivet und Th. Henny, Bull. Soc. chim. France, p. 623 (1909).

Digitized by Google

achteten, in jeder Serie mit bestimmten Mengen von Pikrinsäure, β-Naphthol und Elektrolyten bei genau konstantem Volumen der Mischung zu operieren. Die Mischung wurde häufig geschüttelt und lange genug (3 Tage) stehen gelassen, um die Herstellung des Gleichgewichts zu ermöglichen und eine weitere Abnahme der Pikrinsäure in der Lösung zu vermeiden. Nachdem also die Reaktion beendet war, wurde das rote Fällungsprodukt des β-Naphtholpikrats schnell durch Filtrieren von der Lösung getrennt. Man bestimmte die nicht gebundene Pikrinsäure der Lösung durch volumetrische Titrierung mit Methylenblau. Zur Kontrolle konnte man den auf dem Filter gebliebenen Rückstand von β-Naphtholpikrat mit Wasser zerlegen und volumetrisch die in Lösung befindliche Pikrinsäure bestimmen.

Die Bestimmung der Pikrinsäure mit Methylenblau ergibt keine ganz genauen Resultate. Das rührt von der Schwierigkeit her, genau den Punkt des Überganges von Gelb in Blau zu bestimmen, da er wegen der geringen Intensität der Farbe der Pikrinsäure kaum deutlich erkennbar ist. Derselben Schwierigkeit begegnet man bei Anwendung von anderen basischen Farbstoffen (Nachtblau z. B.) zwecks Fällung der Pikrinsäure.

Bei unseren ersten Versuchen enthielt jede Reihe konstante Mengen β-Naphthol und Pikrinsäure, nur die zugesetzten Säure- oder Elektrolytmengen variierten.

Wir resümieren im folgenden die Ergebnisse der gemachten Beobachtungen:

1. Die Verbindung der Pikrinsäure und des β-Naphthols ist um so bedeutender, je größer die Menge zugesetzter Säure ist.
2. Die Wirkung einer Menge Salzsäure in normaler Lösung übertrifft die einer gleichen Menge Schwefelsäure, während die Wirkung der letzteren wieder viel stärker ist wie die einer gleichen Menge Phosphorsäure in gleichfalls normaler Lösung.
3. Die Wirkung anderer positiver Ionen, Ba, Al usw., in Salzform ist gleich Null, wenn diese Salze allein in Gegenwart von Pikrinsäure und β-Naphthol angewendet werden.
4. Die Verbindung bildet sich langsam; im Fall von Schwefelsäure z. B. dauerte es zwei Tage, bis das Gleichgewicht hergestellt war.

Wir setzten diese Untersuchungen fort, indem wir wachsende Mengen Pikrinsäure in jeder Serie in Gegenwart von konstanten β-Naphthol- und Elektrolytmengen verwendeten.

Digitized by Google

Wir erhielten so folgende Resultate:

Volumen der Mischung 100 ccm, verwendetes β-Naphthol 0,4 g.

In jedem Versuch wurde folgende normale Elektrolytlösung zugesetzt:	Verwendete Pikrinsäure 0,2	0,4	0,6	0,8	1,0 g
	Mit dem β-Naphthol verbundene Pikrinsäure				
2 ccm H_2SO_4 + 2 ccm Na_2SO_4	0,0	0,077	0,156	0,227	0,242
2 „ H_2SO_4	0,0	0,132	0,23	0,282	0,334
2 „ HCl + 2 ccm $BaCl_2$ . .	0,024	0,178	0,267	0,338	0,408
2 „ HCl	0,043	0,234	0,387	0,504	0,500

In den am wenigsten (0,2 g) Pikrinsäure enthaltenden Gefäßen bildet sich kein Niederschlag, oder er ist unbedeutend. In den anderen nimmt das umfangreiche rote Niederschlagsprodukt, das von dem β-Naphtholpikrat gebildet wird, mit der Menge verwendeter Pikrinsäure progressiv zu.

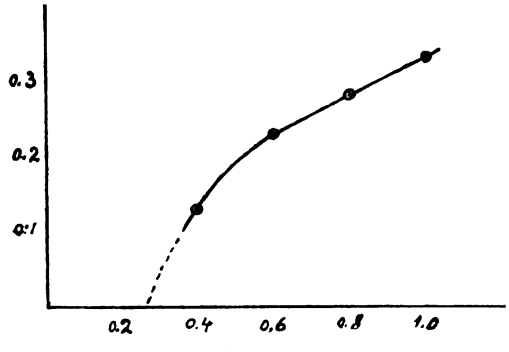


Fig. 11.

Wenn man die erhaltenen Resultate der Reihe mit Zusatz von Schwefelsäure graphisch darstellt, indem man als Abszissen die Pikrinsäurekonzentrationen und als Ordinaten die Mengen gebundener Pikrinsäure aufträgt, so erhält man eine Kurve (Fig. 11), die an die von W. Biltz, H. Freundlich, Freundlich und Losev, L. Pelet und Grand und anderen erhaltenen Adsorptionskurven erinnert, deren algebraischer Ausdruck die Funktion $x = \beta c^m$ ist.

Wenn man die Adsorptionsformel auf die mit dem β-Naphtholpikrat erhaltenen Resultate anwendet, so findet man z. B. bei Vorhandensein von Schwefelsäure, daß die Gleichung richtig ist für $\beta = 12{,}03$ und $m = 0{,}5$.

Wir glauben jedoch trotz der Analogie zwischen der Bildung dieser Pikrate und den Adsorptionserscheinungen, daß in den vorliegenden Fällen die stattfindende Molekularverbindung auf die Konzentration der nicht dissoziierten in Lösung befindlichen Pikrinsäure zurückzuführen ist, und daß die Bildung dieser Produkte nicht vollständig der Adsorption gleichzuachten ist.

Digitized by Google

W. Suida[1]), der die Fixierung basischer Farbstoffe durch Kieselsäure studiert und gefunden hat, daß diese Farbstoffe in konstanten Mengen fixiert werden, untersuchte die Natur des von Wasserglas und Fuchsin gebildeten Fällungsproduktes. Nach ihm würde sich bei dieser Reaktion die Kieselsäure des Wasserglases mit der Base des Fuchsins zu einer bestimmten chemischen Verbindung vereinigen. Nach seinen Angaben erhält man, wenn man einmal das Fuchsin durch das Wasserglas fällt, und ein andermal Fuchsin dem Wasserglas zusetzt, ein Fällungsprodukt, das nach Waschen und Trocknen die folgende Zusammensetzung zeigt:

	I.	II.
Farbbase	Proz.	Proz.
$C_{20}H_{19}N_3$	65,5	66,6
SiO_2	29,8	28,4
H_2O (vergleichsweise)	4,7	5,0

W. Suida ist geneigt, diese Produkte als Rosanilinsilikate anzusehen. Auch C. Gillet hat die Bildung eines Rosanilinsilikates angenommen.

Wir haben früher gezeigt, daß gefällte Kieselsäure basische Farbstoffe adsorbiert (Seite 57). Die Frage lag nahe, ob sich im Falle der Verwendung von Wasserglas an Stelle von unlöslicher Kieselsäure ein Produkt von konstanter Zusammensetzung bilden könne, wie Suida annimmt, oder ob das von den basischen Farbstoffen im Verein mit der Kieselsäure gebildete Fällungsprodukt eine variable Zusammensetzung habe.

Wir untersuchten[2]) deshalb ein Fällungsprodukt aus Methylenblaulösung und Wasserglas.

Wenn man diese beiden Lösungen zusammenbringt, erhält man ein kolloides pechartiges Fällungsprodukt. Nachdem wir uns durch einige Vorversuche über die Art der vorzunehmenden Behandlung und Titrierung des fraglichen Produktes orientiert hatten, erhielten wir die weiter unten angegebenen Resultate. Es dürfte von Nutzen sein, kurz auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, denen man bei der Behandlung dieser Art von Verbindungen begegnet, und das Verfahren anzugeben, das wir einschlugen.

[1]) W. Suida, Zeitschr. f. Farbenind. 6, 365 (1907).

[2]) L. Pelet-Jolivet und N. Andersen, Bull. Soc. chim. France, p. 540 (1909).

Digitized by Google

Wir fällten bei gewöhnlicher Temperatur Mischungen variabler Mengen von Wasserglas und Methylenblau. Das verwendete Wasserglas war ein farbloses, eisenfreies Handelsprodukt, das 283,69 g SiO_2 und 109,5 g NaOH a. d. L. enthielt. Die berechneten Werte von SiO_2 und NaOH entsprechen keinem Produkt von definierter Zusammensetzung.

Die Mischung von Wasserglas und Methylenblau wurde stets in ein bestimmtes, für dieselbe Versuchsreihe konstant gehaltenes Volumen Wasser gebracht. Das Fällungsprodukt bildet sich sofort. Man schüttelte häufig und überließ dann die Lösung eine Zeitlang sich selbst. Beim Filtrieren findet man stets nichtgefällte Kieselsäure und Methylenblau in der Flüssigkeit; ihre in Lösung bleibenden Mengen wurden nicht bestimmt, sie hängen von der ursprünglichen Konzentration der Bestandteile ab. Das Fällungsprodukt ist eine blaue, klebrige Masse von kolloider Natur, die infolgedessen viel Wasser hält.

Wenn man das erhaltene Produkt in destilliertem Wasser wäscht, so ist das ablaufende Wasser anfangs schwach blau gefärbt, in dem Maße jedoch, wie das von dem Fällungsprodukt zurückgehaltene NaCl-Salz eliminiert wird, löst sich das Produkt auf, indem es eine dunkelblaue Kolloidlösung bildet.

Eine erste Fehlerquelle liegt in dem Waschen. Wir bemerkten, daß die Zusammensetzung des Waschwassers schwankte. Einige Versuche zeigten uns, daß die filtrierte blaue Flüssigkeit verhältnismäßig mehr Kieselsäure enthielt wie das noch nicht aufgelöste Produkt.

Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen und vergleichbare Resultate zu erhalten, operierten wir für jede Versuchsreihe unter gleichen Bedingungen. Wir fanden auch, daß die Löslichkeit der Kieselsäure-Methylenblauverbindung bedeutend geringer war, wenn das Produkt zuvor getrocknet worden war. Wir hielten uns daher an folgendes Verfahren: Das filtrierte Produkt wurde direkt an der Luft und darauf im Trockenschrank mehrere Tage lang getrocknet. Es wurde dann auf den Filter gebracht und mit einer bestimmten und konstanten Menge Wasser (in der Regel 500 ccm) so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion von NaCl auf $AgNO_3$ mehr zeigte.

Das so gewaschene Produkt wurde von neuem im Trockenschrank getrocknet, in einem Wägegläschen aufbewahrt und dann analysiert. Es setzte sich zusammen aus Kieselsäure, Methylenblaubase und Wasser.

Digitized by Google

Zwecks Bestimmung der Mengen der einzelnen Bestandteile verfuhren wir wie folgt: Bei unseren ersten Versuchen bestimmten wir den Wassergehalt nach Trocknung des Produktes bei 150°. Die Kieselsäuremenge wurde als Glührückstand erhalten und das Methylenblau als organische Substanz durch Subtraktion berechnet. Wir bestimmten den im Methylenblau enthaltenen Schwefel nach der Methode von Carius und erhielten so die organische Substanz. Durch Vergleichen der Resultate und Bestimmung des Wassergehaltes bei niedrigeren Temperaturen gelang es uns festzustellen, daß bei 150° das Methylenblau schon zersetzt, und infolgedessen der Wert des Wassergehaltes zu hoch war. Bei Bestimmung des Schwefels nach Carius erhielten wir zu niedrige Ergebnisse für Kieselsäure und zu hohe für Methylenblau, was sich aus der teilweisen Auflösung (2,3 %) der Kieselsäure beim Waschen in destilliertem Wasser erklärt. Die so losgelöste Kieselsäure war dann durch $BaCl_2$ gefällt und zum Schwefel gezählt worden.

Kurz, nach einer Reihe von Versuchen bestimmten wir den Wassergehalt durch dreistündiges Trocknen bei 105°, die Kieselsäure aus ihrer Asche und das Methylenblau als organische Substanz durch Subtraktion.

Wenn die Maßnahmen stets unter gleichen Bedingungen vorgenommen werden, so erhält man, wenn auch nicht absolut exakte, so doch untereinander vergleichbare Resultate.

Die erste Versuchsreihe entsprach folgenden Bedingungen: 2 g Methylenblau, steigende Menge Wasserglas, Volumen der Mischung 200 ccm. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Das Produkt Nr. 1 hat nicht die genau gleiche Behandlung durchgemacht wie die Produkte Nr. 2, 3 und 4.

Versuchsnummer	In Wasserglas enthaltene Kieselsäure g	Gewicht des gewaschenen und getrockneten Fällungsprodukts g	Analyse des an der Luft getrockneten Produkts			In dem getrockneten Produkt enthaltenes	
			Wasser %	SiO_2 %	Methylenblau %	SiO_2 %	Methylenblau %
1	2,28	1,67	24,7	30,7	44,5	40,8	59,2
2	4,56	2,74	20,7	30,1	49,1	38,0	62,0
3	11,4	3,36	29,1	31,29	39,8	43,5	56,5
4	22,8	3,78	25,4	38,9	35,6	52,23	47,77

Digitized by Google

In der zweiten Versuchsreihe mischten wir gleiche Mengen Wasserglas (2,837 g SiO_2) mit wachsenden Mengen Methylenblau. Das Volumen der Lösung betrug 500 ccm.

Versuchsnummer	Verwendetes Methylenblau g	Gewicht des gewaschenen und getrockneten Fällungsprodukts g	Zusammensetzung der im Exsikkator getrockneten Produkte: Wasser %	SiO_2 %	Methylenblau %	In dem getrockneten Produkte enthaltenes: SiO_2 %	Methylenblau %
1	1	2,63	35,08	36,71	28,21	56,5	43,5
2	4	4,2	24,81	34,44	40,75	45,8	54,2
3	8,7483	5,12	22,82	33,82	43,26	43,8	56,2
4	15	7,23	27,22	31,52	41,26	43,2	56,8
5	20	9,35	45,29	23,33	31,38	42,6	57,4

Im Falle Nr. 3 hatten wir genau die Menge Methylenblau (8,7463 g) berechnet, die nötig war, damit das Chlor dieses Produktes mit dem in dem Wasserglas enthaltenen Ätznatron NaCl bilde.

Die erhaltenen Werte lassen erkennen, daß wir es nicht mit definierten Verbindungen zu tun haben, sondern mit kolloiden Flockenbildungen, deren Zusammensetzung mit dem Kieselsäure- und Methylenblaugehalt der Mischungen wechselt, in denen sie sich gebildet haben.

In der ersten Serie, wo Methylenblau in konstanten und Kieselsäure in wachsenden Mengen verwendet wurde, nimmt die Menge der Kieselsäure zu, die der organischen Substanz dagegen ab. Es ist jedoch bezüglich des ersten Resultates ein Vorbehalt zu machen.

In der zweiten Serie, wo die Menge Kieselsäure konstant und die des Blaus wachsend ist, nimmt die Menge Kieselsäure regelmäßig vom ersten zum letzten Versuch ab, das Blau dagegen nimmt zu.

Die Wassermenge schwankt in der zweiten Serie bedeutend. Sie erreicht ein Minimum bei dem in der Flüssigkeit gebildeten Produkte, wo sämtliches Ätznatron in NaCl übergegangen ist. In den Mischungen, wo Methylenblau (Nr. 4 und 5) oder Wasserglas (Nr. 1 und 2) im Überschuß vorhanden ist, nimmt die Wassermenge zu.

Wir führten qualitative Löslichkeitsversuche mit den nicht getrockneten Gerinnungsprodukten in Wasser und Alkohol aus und fanden, daß sie alle löslich oder wenigstens ziemlich löslich in Wasser sind. Dagegen sind dieselben Produkte nach Trocknung bei 105° sehr

Digitized by Google

wenig löslich oder auf alle Fälle viel weniger löslich in denselben Solventen.

Wenn man die Ergebnisse der zweiten Serie alle auf 100 Teile Kieselsäure bezieht, was angängig ist, da dieselbe in konstanter Menge erzeugt wurde, so findet man:

Konzentration des Methylenblaus	In den Gerinnungsprodukten gefundenes und auf 100 Teile SiO_2 bezogenes Methylenblau
g	mg
1	77,0
4	118,3
8,7463	128,3
15	131,5
20	134,8

Es ist interessant, diese Zahlen mit den früher bei der Adsorption von Methylenblau durch 1 g gefällte kalzinierte Kieselsäure gefundenen zu vergleichen (siehe Seite 71). Das Volumen der Flüssigkeit betrug 200 ccm.

Konzentration des Methylenblaus	Adsorbiertes Methylenblau
g	mg
0,1	48,8
0,2	67,0
0,4	78,8
0,6	82,1
0,8	82,4
1,0	88,6

Diese Ergebnisse zeigen eine frappierende Analogie, die noch deutlicher hervortritt, wenn man die Werte graphisch darstellt und die erhaltenen Kurven vergleicht. Die beiden Kurven zeigen gleichen Verlauf und wir haben es wie früher mit einer Adsorptionserscheinung zu tun.

Die Ordinaten (Adsorptionen) und die Abszissen (Konzentrationen) jeder Kurve sind verschieden; die Kurve I stellt die Werte der

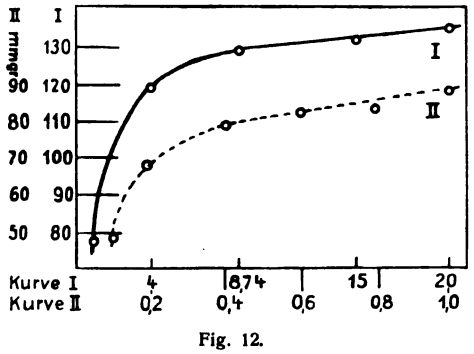


Fig. 12.

Digitized by Google

Verbindung Kieselsäure-Methylenblau dar; die Kurve II die Adsorption des Methylenblaus durch geglühte Kieselsäure. Aus der Prüfung der graphischen Darstellung ergibt sich, daß wir in der Adsorptionsverbindung Kieselsäure-Methylenblau die charakteristische Adsorptionskurve haben. Es ist nicht möglich, die Werte von β und m der Kurve I zu berechnen, weil das flüssige Mittel nicht in allen Versuchen identisch war; das eine Mal war es neutral, in den anderen Fällen enthielt es einen Überschuß von NaOH oder von Chlorhydrat (Methylenblau).

In noch unveröffentlichten Versuchen fand E. Kalensky beim Fällen des Wasserglases durch äquivalente Mengen von Eisensalzen, daß das Vorhandensein von aktiven Ionen eine Rolle bei der Fällung des Flockengebildes spiele und daß also die Regeln der Berührungselektrisierung befolgt werden. Mit anderen Worten: In einem aus zwei Kolloiden mit entgegengesetztem Zeichen gebildeten Kolloidkomplex ändert sich die Menge eines der Bestandteile unter der Einwirkung der Elektrolytionen.

Die negativen Ionen vermehren die Menge des positiven Kolloids in dem Gerinnungsprodukte, die positiven Ionen vermindern sie.

Wir studierten außerdem die Natur des von der gefällten und geglühten Kieselsäure fixierten Methylenblaus. Reine kalzinierte Kieselsäure wurde mit Methylenblau gefärbt, dann mit Wasser gewaschen, bis das Blau nicht mehr in meßbaren Mengen abspülte. Die gefärbte Kieselsäure wurde darauf getrocknet, dann mit Alkohol im Soxhletapparat ausgezogen. Nach lange fortgesetztem Ausziehen färbt sich der Alkohol immer noch schwach blau und die Kieselsäure behält die blaue Farbe. Die beim Ausziehen erhaltene Flüssigkeit wurde verdampft und dann analysiert. Der Rückstand enthält 4,07% Kieselsäure, der Rest ist organische Substanz (Methylenblau). Diese blaue Masse zeigt alle Eigenschaften der Methylenblaubase, mit der wir sie verglichen: sie ist sehr löslich in Wasser, löslich in Alkoholen, Azeton, Anilin und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die Bestimmung des Schwefels nach Carius ergibt 10,96%, auf die organische Substanz bezogen, während der in der Methylenblaubase enthaltene Schwefel theoretisch 10,63% ausmacht. Es ist verständlich, daß der gefundene Wert wegen Vorhandenseins von SiO_2 in dem analysierten Produkte zu hoch ist.

Wir können also, um das oben Erwähnte zusammenzufassen, sagen, daß die Verbindung des Methylenblaus und der Kieselsäure

Digitized by Google

als eine Adsorptionsverbindung zu betrachten ist. Die Menge der in Verbindung tretenden Bestandteile schwankt. Diese Schwankung hängt von der Konzentration der Bestandteile in den ursprünglichen Mischungen und von der Natur der Elektrolyten ab, die durch ihre aktiven Ionen nach den Regeln der Berührungselektrisierung wirken.

Wir müssen daraus schließen, daß die gegenseitige Fällung von Wasserglas und Methylenblau eine Erscheinung gleicher Art wie die Fixierung eines Farbstoffes durch einen Adsorbenten ist.

Wir haben die rein chemischen Hypothesen besprochen, die zur Erklärung des Färbeprozesses vorgeschlagen wurden, und müssen nun noch die Eigenschaften der Adsorptionsverbindungen prüfen. Wie wir im vorhergehenden bereits gesehen haben, spielt die Adsorption eine führende Rolle im Färbeprozeß, und man muß in der Mehrzahl der Fälle in der Fixierung des Farbstoffes auf der Faser die Bildung einer Adsorptionsverbindung sehen, was zuerst schon von v. Georgievicz erkannt wurde.

Die Natur der Adsorptionsverbindungen wurde von van Bemmelen[1]), W. Ostwald[2]), Freundlich[3]) u. a. studiert; dieselben sind neuerdings Gegenstand verschiedener Erörterungen gewesen[4]). Wir geben hier besonders das auf die Färbuug Bezügliche wieder und müssen für alles Weitere den Leser auf die speziellen Veröffentlichungen verweisen.

Eine Adsorptionsverbindung bildet sich zwischen einem Adsorbenten (Xerokolloid) und einer in Lösung befindlichen Substanz. Der feste Körper vermindert die Konzentration des aufgelösten Körpers um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist, und es tritt bald ein Gleichgewichtszustand ein, der durch die Funktion $\frac{x}{a} = \beta c^m$ gekennzeichnet ist.

Auf den aufgelösten Körper bezogen, ist die adsorbierte Menge in verdünnter Lösung größer als in konzentrierter Lösung. Die adsorbierte Menge wechselt mit der Struktur des Adsorbenten, und die Temperatur ist gleichfalls durch die zuvor von dem Adsorbenten fixierten oder im Bad aufgelösten Elektrolyten bedingt.

[1]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 381 (1903) und Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 33 (1895).

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem., 2. Aufl. **1**, 1096 (1903).

[3]) Loc. cit. und Kapillarchemie (Leipzig 1909).

[4]) T. B. Robertson, Koll.-Zeitschr. **3**, 49 (1908). — K. Landsteiner, Koll.-Zeitschr. **3**, 221 (1908). — W. M. Bayliss, Koll.-Zeitschr. **3**, 224 (1908). — L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **7**, 488 (1907).

Digitized by Google

Für denselben aufgelösten Körper ist die Adsorption stärker in wässeriger Lösung als in anderen organischen Solventen.

Vom Färbestandpunkt aus können wir annehmen, daß sich immer dann eine Adsorptionsverbindung bildet, wenn eine Faser in ein Färbe- oder Beizbad gebracht wird.

Man muß sich immerhin fragen, ob diese Erscheinung so allgemein zutreffend ist, und ob nicht in gewissen speziellen Fällen Erscheinungen anderer Art wie z. B. mechanische Adhäsion oder chemische Verbindung auftreten. Schließlich kann man sich noch die Frage stellen, ob es nicht angebracht wäre, die Beziehungen zwischen der Adsorptionsverbindung und der chemischen Verbindung zu studieren. Beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ist es nicht möglich, diese verschiedenen Fragen in einwandfreier Weise zu lösen. Zahlreiche Untersuchungen müssen noch gemacht werden, wenn man die Natur der Farbverbindungen vollständig klarlegen will. Wir wollen im folgenden einige von verschiedenen Seiten gemachte diesbezügliche Beobachtungen resümieren.

Nach W. Biltz[1]) findet eine Adsorptionsverbindung zwischen Chromoxydgel und Alizarin in alkalischer Lösung statt. Dagegen erreicht Biltz mit Eisenoxyd eine ganz geringe Zunahme der adsorbierten Alizarinmenge; sie übersteigt bei den stärksten Konzentrationen, in denen er arbeitet, etwas die Menge, welche zur Bildung der chemischen Verbindung nötig ist (Fe_2O_3, 3 Alizarin). Man könnte also in diesem Falle mit der Möglichkeit einer chemischen Verbindung rechnen, die ein schwaches Adsorptionsvermögen für Alizarin hat.

Das Verhalten von Tannin in Gegenwart von faseriger Tonerde, das von H. Wislicenius[2]) und Muth studiert wurde, stellt auch einen interessanten Spezialfall dar. Sie finden:

Reinstes Tannin

c	$\frac{x}{a}$
Gramm in 100 ccm	Gramm auf 1 g Tonerde
0,1717	0,1678
0,2156	0,2120
0,2575	0,2442
0,3892	0,2810
0,5160	0,2860
0,6867	0,2780
0,8356	0,2854
1,0301	0,2803
1,2560	0,2810

[1]) Loc. cit.

[2]) H. Wislicenius, Koll.-Zeitschr. 2, I. Suppl. 12, (1907).

Digitized by Google

Wie man sieht, ist die Menge fixierten Tannins bei den stärkeren Konzentrationen konstant. Nach H. Wislicenius müßte man dementsprechend entweder annehmen, daß bei niederen Konzentrationen Adsorption, bei höheren aber chemische Tannatbildung eintritt, oder daß bei größerer Verdünnung hydrolytische Spaltung des Aluminiumtannates sich geltend macht. Die anfängliche Zunahme der Hydrolyse mit der Verdünnung würde eine Adsorptionskurve vortäuschen.

Die von Wislicenius ausgesprochene Vermutung findet sich auch bei anderen Forschern, aber bis jetzt ist sie nicht durch genügende Versuchserfahrungen bestätigt.

Man könnte auch den Fall vorsehen, daß sich zwischen einem Adsorbenten und einem Adsorbendum zunächst eine Adsorptionsverbindung und dann durch eine spätere Wirkung eine chemische Reaktion bildet. Dieser Fall ist besonders bei der Wolle nicht ausgeschlossen, denn dieses Produkt kann wie die Albuminoidsubstanzen nicht als „träge Wand" angesehen werden. Bekanntlich ändert sich die Wolle unter dem Einfluß des Wassers, und man weiß nur sehr wenig über diese komplizierten Erscheinungen und die Rolle, die ihnen zukommt.

Schließlich ist auch noch der Fall möglich, daß sich eine chemische Verbindung mit Adsorptionsvermögen bildet, die dann die Eigenschaft besäße, Adsorptionsverbindungen zu bilden. Das könnte bei der von W. Biltz studierten Verbindung Alizarin-Eisenoxyd der Fall sein. Wir fanden[1]) ein ähnliches System bei Produkten, die von der Einwirkung von KJ_3 auf basische Farbstoffe herrührten. Unsere Beobachtungen scheinen darzutun, daß der basische Farbstoff zunächst mit KJ reagiert

$$B - Cl + KJ = BJ + KCl .$$

Die Jodverbindung verschiedener basischer Farbstoffe ist ein definierter, sehr wenig löslicher Körper.

In demselben Prozeß läßt sich auch die Bildung eines Dijodojodids vorsehen

$$B - Cl + KJ_3 = KCl + BJJ_2 .$$

Diese Dijodojodide hätten ein bedeutendes Adsorptionsvermögen und würden in Gegenwart eines Überschusses von KJ_3 das Jod auf Kosten des KJ_3 adsorbieren, um eine Adsorptionsverbindung

$$BJJ_2J_x$$

zu bilden, in der x variable Werte darstellen würde.

[1]) L. Pelet-Jolivet und H. Siegrist, Bull. Soc. chim. France, p. 626 (1909) und unveröffentlichte Untersuchungen von H. Siegrist.

Digitized by Google

Schließlich sind noch Fälle möglich, wo dieselben Adsorbenten und Adsorbenda imstande wären, unter gewissen Bedingungen Adsorptionsverbindungen und definierte chemische Zusammensetzungen zu bilden. Van Bemmelen, der die Adsorptionsverbindungen metallischer Oxyde mit Wasser ($R_2O_3\ xH_2O$) studiert hat, deutet an, daß man unter gewissen Bedingungen eine Zusammensetzung $R_2O_3\ 3H_2O$ erhalten kann. W. Spring[1]) erwähnt in seinen Studien über die Waschwirkung der Seife einen analogen Fall. Er ist der Meinung, daß Eisenoxyd mit Seife eine Adsorptionsverbindung eingehen kann, während sich bei Fällung einer Seifelösung durch Ferrichlorid ein Produkt

$$3\,C_{17}H_{33}O_2Na + FeCl_3 = Fe(C_{17}H_{33}O_2)_3 + 3\,NaCl$$

bildet, das braun und klebriger als die Adsorptionsverbindung ist. Getrocknet bildet es eine pechartige, schwarze, schmelzbare Masse.

Die verschiedenen von uns aufgegriffenen Punkte lassen die Schwierigkeit des Studiums der Farbverbindungen erkennen und zeigen, wie dringend nötig es ist, durch eingehendere Untersuchungen ihre Natur näher zu bestimmen. Nichtsdestoweniger ist vorläufig in den relativ einfachen Fällen, wo es sich um einen Farbstoff oder einen Beizstoff in Gegenwart einer Faser handelt, die Bildung einer Adsorptionsverbindung als Tatsache anzunehmen[2]). Als die Färbung betreffend wollen wir noch zwei Grenzfälle betrachten; zunächst den Fall der Suspensionen gewisser Farbstoffe. L. Vignon[3]) nimmt als Anhänger der chemischen Theorie an, daß aufgelöste Farbstoffe sich chemisch mit den Fasern verbinden, während Farbstoffe in Suspension wie gutgewaschenes Bleichromat, das sich auf den Fasern fixiert, aber unechte Färbungen gibt, sich mechanisch fixieren. Der Fall des suspendierten, gutgewaschenen Bleichromats hat große Ähnlichkeit mit einer Kolloidlösung, und man kann sich fragen, ob nicht auch hier Adsorption vorliegt.

Wir führten folgende Versuche aus[4]): Gefälltes Bleichromat wurde sorgfältig gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers konstant blieb. Der Bleichromatniederschlag wurde mit Wasser ver-

[1]) W. Spring, Archives des sciences, p. 569 (Genève 1909). Vgl. auch Koll.-Zeitschr. **4**, 161 (1909), **5** und **6**, 11, 109 und 164 (1910).

[2]) Es ist zu beachten, daß die Adsorption eine Zwischenstufe zwischen Lösung und chemischer Verbindung ist. Wenn nämlich in der Formel $\frac{x}{a} = \beta c^m$ der Wert $m = 1$ wird, haben wir es mit der Absorption zu tun, und wenn $m = 0$ ist, handelt es sich um chemische Verbindung.

[3]) L. Vignon, Rev. gén. mat. col., p. 185 (1909).

[4]) Unveröffentlichte Untersuchungen von Pierre Dutoit.

Digitized by Google

dünnt. Man mißt dann nacheinander 2,5, 5, 10, 20, 50 ccm und fügt Wasser hinzu, bis 500 ccm erreicht sind. In jedes Gefäß, das diese Mischung enthält, bringt man jeweils 5 g Wolle und in einer anderen Versuchsreihe 5 g Baumwolle. Nach zweitägigem Kontakt und öfterem Schütteln nimmt man die Fasern heraus und wäscht sie in einer konstanten Menge destillierten Wassers. Darauf werden die Fasern an der Luft getrocknet. Durch Verbrennen einer bestimmten Menge Fasern erhält man eine Asche, die es ermöglicht, nach Abzug der Asche der Wolle mit genügender, allerdings nicht absoluter Genauigkeit, die auf der Faser fixierte Bleichromatmenge zu bestimmen. Wir fanden:

Volumen des $PbCrO_4$-Breis	Annähernde $PbCrO_4$-Konzentration	Asche der Wolle	Asche der Baumwolle
ccm	g	Proz.	Proz.
2	0,2	0,96	0,63
5	0,5	2,36	0,90
10	1	3,50	1,32
20	2	4,37	1,88
50	5	5,51	4,04

Die von der Faser zurückgehaltene Menge Bleichromat ist zu gering im Vergleich zu der suspendierten Menge $PbCrO_4$, um ausrechnen zu können, ob diese Werte durch die Adsorptionsformel wiedergegeben werden können. Wenn man sie jedoch graphisch darstellt, so findet man eine ähnliche Kurve, wie bei der Adsorption. Diese Kurve ist besonders für Wolle charakteristisch, die ein größeres Adsorptionsvermögen wie Baumwolle hat. Wir können daraus schließen, daß im Falle der Suspension von Bleichromat gleichfalls Adsorption stattfindet. Als Abszissen trugen wir die verwendeten $PbCrO_4$-Mengen, als Ordinaten die in der Faser enthaltenen Aschemengen in Prozenten auf.

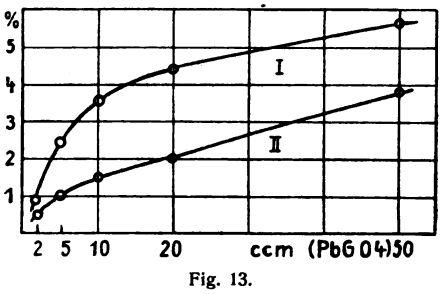


Fig. 13.
I bedeutet Wolle
II „ Baumwolle

Der zweite Fall, den wir untersuchten, betrifft die Farblacke, die sozusagen Verbindungen von Farbstoffen mit Metalloxyden darstellen und sich auf den Fasern nach vorangegangener Beize ablagern.

Die Lösung dieses Problems ist tatsächlich von größter Wichtig-

Digitized by Google

keit, denn man darf nicht vergessen, daß Alizarin mit Tonerde gebeizte Wolle rot und eisengebeizte violett färbt, welche Tatsachen für chemische Verbindung sprechen.

Unsere in dieser Richtung gemachten Untersuchungen[1]) sind als provisorische zu betrachten. Sie sind noch nicht abgeschlossen, und wir führen nur einige der erhaltenen Resultate des Interesses halber an, das sie bieten.

Die Versuche erstrecken sich zunächst auf die Lacke von Gambin G. Dieses Produkt wird in der Färberei zum Grün- und Schwarzfärben eisengebeizter Baumwolle verwendet. Gambin ist bekanntlich nichts anderes als Nitroso-β-Naphthol und letztere Substanz wird in der gravimetrischen Analyse zur Trennung von Kobalt und Nickel verwendet. Ilinsky und von Knorre[2]) haben die Eigenschaften dieser Substanz und die gebildeten Metallderivate studiert.

Wir fällten eine Lösung Kobaltchlorid durch eine Gambin-G-Lösung in Eisessig und umgekehrt eine Gambinlösung in Kobaltchlorid. Sowohl bei Verwendung theoretisch genau gleicher Lösungsmengen wie bei Überschuß der einen oder der anderen fanden wir, daß das Fällungsprodukt der Formel

$$(C_{10}H_6NO_2)_3Co$$

entsprach.

Wie Ilinsky und von Knorre hervorheben, zeigt dieses Ergebnis, daß wir es mit einer definierten chemischen Verbindung zu tun haben.

Gambin als K-Salz ergibt mit Kobaltchlorid die Zusammensetzung $(C_{10}H_6NO_2)_2Co$ und mit Eisenalaun $(C_{10}H_6NO_2)_3Fe$ nach Angaben von Ilinsky und von Knorre.

Man kann infolgedessen annehmen, daß sich z. B. beim Färben eisengebeizter Baumwolle mit Gambin auf der Faser eine definierte chemische Verbindung von Farbstoff und Beizstoff bildet.

Unter den anderen von uns untersuchten Lacken erwähnen wir den von Eosin mit Tonerde gebildeten, den wir durch Fällung einer Natriumeosinatlösung durch ein lösliches Aluminiumsalz erhielten. Die Versuche wurden bis jetzt nur mit konstanten Eosinmengen ausgeführt in Gegenwart von veränderlichen Mengen Aluminiumsalz und scheinen die Bildung einer Adsorptionsverbindung anzuzeigen, da die gefundene Tonerdemenge, auf das als organische Substanz vorhandene Eosin bezogen, nicht konstant ist.

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen von Th. Henny.

[2]) Ilinsky und von Knorre, Ber. d. deutsch. chem. Ges., **18**, 699 (1885).

Digitized by Google

Diese Untersuchungen wurden durch einige Eosin-Färbeversuche auf reiner Wolle und auf mit Alaun gebeizter Baumwolle ergänzt. Wir hatten geglaubt, das Eosin mit Nachtblau oder kolorimetrisch bestimmen zu können. Tatsächlich geben diese Bestimmungen brauchbare Resultate mit reinen Eosinlösungen, aber nach dem Färben bildet der Farbstoff eine leicht getrübte Lösung, welche die Bestimmung unmöglich macht. Wir mußten also die Nuancen der Wolle mit dem Auge abschätzen.

Kalt in Eosinbad bei wachsenden Konzentrationen gefärbte ungebeizte Wolle zeigt eine Zunahme der Färbung von der verdünntesten (1 $^0/_{00}$) zu der am meisten konzentrierten (5 $^0/_{00}$) Lösung. Man kann also vermuten, daß sich in diesem Falle eine Adsorptionsverbindung Wolle-Eosin bildet, während im Falle alaungebeizter und kalt mit Eosin unter gleichen Bedingungen gefärbter Wolle alle Muster gleichgefärbt erscheinen.

Um unsere Untersuchungen über Färbungen mit Tonerde gebeizter Wollen zu vervollständigen, verwendeten wir nun, an Stelle von Eosin, Kristallponceau als Farbstoff.

Die zuvor in einem 5 $^0/_0$ Alaun (auf das Gewicht der Wolle bezogen) enthaltenden Bade gebeizte Wolle[1]) wurde in konstanter Wassermenge gewaschen. Dann wurden Stränge, die 2 g reiner Wolle entsprachen, in Bäder von 200 ccm Kristallponceau (Natriumsalz) bei wachsenden Konzentrationen gebracht.

Erste Serie. Färbungen bei gewöhnlicher Temperatur. Dauer 5 Tage.

Verwendete Menge Kristallponceau mg	Fixierte Menge Kristallponceau mg
113,8	76
189,8	82,4
303,6	86,8

Zweite Serie. Gleiche Bedingungen wie zuvor, aber unter Zusatz von 0,25 g kristallisiertes Natriumsulfat.

Verwendete Menge Kristallponceau mg	Fixierte Menge Kristallponceau mg
113,8	71,6
189,8	73,4
303,6	82,8
417,5	88,2
569,3	89,4

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen von Pierre Dutoit.

Digitized by Google

Dritte Serie. Warme Färbung während zwei Stunden bei 90°. Volumen des Bades 200 ccm, 2 g Wolle. Die zur Verwendung gelangte Kristallponceaumenge ist hier größer wegen der umfangreicheren Fixierung.

Verwendete Menge Kristallponceau mg	Fixierte Menge Kristallponceau mg
182,7	140,4
292,3	137,6
401,9	140,8
548,1	134,4
730,8	138,4

Die Wollen erscheinen gleichfalls gefärbt und die obigen Resultate zeigen, daß in diesem Falle die fixierten Mengen konstant sind, da die verhältnismäßig geringen Unterschiede die Grenzen der Größe eventueller Versuchsfehler nicht überschreiten.

Wir stellen die Resultate der verschiedenen Serien in der nachstehenden Figur graphisch dar.

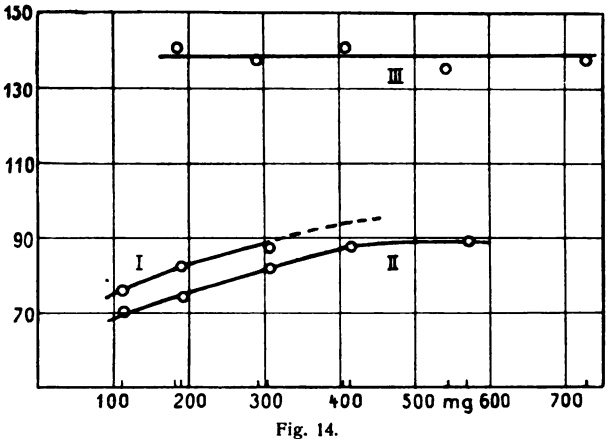


Fig. 14.

Wir haben als Abszissen die im Bad verwendeten Ponceaumengen und als Ordinaten die fixierten Ponceaumengen aufgetragen.

I stellt die Resultate der mit Tonerde gebeizten und mit Ponceau gefärbten Wolle dar, *II* die bei Zusatz von Na_2SO_4 erhaltenen Werte und *III* die bei 90° erhaltenen Resultate.

Bei den kalt vorgenommenen Färbungen finden wir die Anzeichen einer Adsorptionsverbindung wieder. Der in Gegenwart von Na_2SO_4 vorgenommene Versuch ergab, wie das nach den Regeln

Digitized by Google

der Berührungselektrisierung zu erwarten war, eine geringere Menge fixierten Ponceaus.

Dieses Ergebnis wird übrigens durch die folgenden Versuche bestätigt: 2 g alaungebeizter Wolle wurden in 100 ccm 1 $^0/_{00}$ Ponceaulösung unter Zusatz von 2 ccm Elektrolyten $^n/_{10}$ gebracht und 4 Tage im Bade gelassen.

Zugesetzte Elektrolyten	Fixierte Kristallponceaumenge mg
HCl	41,8
H_2SO_4	39,6
KOH	7,4
Ohne Zusatz	18,8
NaCl	18,8
Na_2SO_4	13,1
Na_2HPO_4	1,0

Diese Ergebnisse bestätigen die vorhergehenden und wir schließen daraus, daß Adsorption des Kristallponceaus vorliegt.

Die Resultate der warmen Versuchsreihe können wegen des konstanten Charakters, den sie tragen, zugunsten einer chemischen Verbindung des Kristallponceaus mit der zuvor von der Wolle adsorbierten Tonerde ausgelegt werden. Diese Reaktion ist begreiflich, wenn man annimmt, daß das Natrium des Kristallponceaus sich mit der adsorbierten Schwefelsäure des Alauns verbindet.

Die vorläufigen Ergebnisse zeigen also, wie auch H. Freundlich und W. Neumann[1]) in ihrer letzten Arbeit finden, daß eine chemische Reaktion zwischen zwei nacheinander adsorbierten Substanzen möglich ist.

Es folgt daraus, daß man mit Bezug auf die Beizenfarbstoffe nicht ohne guten Grund die Vermutung aussprechen kann, daß man ebensowohl nacheinander stattfindenden Adsorptionen wie chemischen Verbindungen begegnen kann.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen gelang es uns, das reine Aluminiumsalz des Kristallponceaus zu erhalten. Dieses Produkt wurde durch doppelte Zerlegung bei passend gewählten Konzentrationsbedingungen erhalten. Das Aluminiumsalz des Kristallponceaus bildet kleine Kristalle in Nadelform mit grünen Reflexen. Es ist wenig löslich in Wasser, wodurch es sich von dem früher

[1]) H. Freundlich und W. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1909).

Digitized by Google

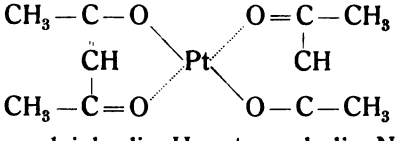
erhaltenen sauren Aluminiumsalz unterscheidet. Es ist dagegen löslicher wie das Mg-Salz. Das neutrale Aluminiumsalz des Kristallponceaus hat die Formel

$(C_{20}H_{12}N_2S_2O_7)_3\,Al_2$ theoretisches Al = 3,81 %,
gefundenes Al = 3,87 %.

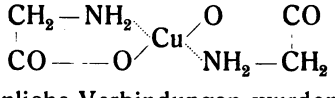
Das Aluminiumsalz des Kristallponceaus ist also eine vollständig definierte chemische Verbindung und es ist sehr wohl möglich, daß sich im warmen Färbebad dieses Produkt auf der Faser bildet.

Bevor wir unsere Bemerkungen über die Beizenfarbstoffe abschließen, wollen wir noch in großen Umrissen die interessante von A. Werner[1]) zur Erklärung der Fixierung der Beizenfarbstoffe durch Metalloxyde aufgestellte Hypothese erwähnen.

Werner bemerkt, daß bis jetzt noch keine genügende Erklärung für die wohlbekannten Regeln von Liebermann und St. v. Kostanecki über die Fixierung der Beizenfarbstoffe gegeben wurde. Indem er seine Koordinationstheorie anwendet, findet er, daß die metallischen Verbindungen des Acetylacetons eine hervorragende Stabilität haben, und die Konstitution der Platinverbindung dargestellt werden kann durch



worin das Keton zugleich die Haupt- und die Nebenvalenzen des Platins sättigt. Ein zweites Beispiel wird durch die Kupferverbindung des Glykokolls geliefert, die wegen ihrer dunkelblauen Farbe den Ammoniakkomplexen desselben Metalles angereiht werden muß.



Viele andere ähnliche Verbindungen wurden von Dilthey, Ley, Tchugaeff beobachtet. Man kann sie als „innere Metallkomplexe" bezeichnen.

Die Analogie zwischen diesen Salzen und den von Farbstoffen mit den Metalloxyden der Beizen gebildeten Komplexen ist unverkennbar. Diese Analogie fällt auf, wenn man die von den verschiedenen Beizen hervorgerufene Änderung der Farbe, die große Beständigkeit der Färbungen der Fasern den üblichen Reaktionen gegenüber und die Unlöslichkeit dieser Färbungen in Wasser berücksichtigt.

[1]) Alf. Werner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1062 (1908).

Digitized by Google

Man kommt so zu der neuen Definition der Beizenfarbstoffe: Die Beizenfarbstoffe sind Körper, welche imstande sind, innere Metallkomplexsalze zu bilden durch Sättigen der Neben- wie der Hauptvalenzen der Metalle. Diese Theorie wird durch verschiedene Tatsachen bestätigt. Werner hat gefunden, daß die β-Diketone gute Beizenfarbstoffe sind. So reagiert Benzoylacetophenon gut auf Eisenbeizen; das gleiche gilt für Monoxime (z. B. α-Benzilmonoxim, α-Diketone), Aminoxime (Oxaldiaminoxime), Hydroxamsäuren, Benzoin des Phenylglyoxals u. a. Die so erhaltenen Nuancen sind nicht sehr lebhaft, aber das kann nicht überraschen, da es sich um Substanzen handelt, die in freiem Zustand farblos sind.

Die Wernersche Theorie ist zu neu, als daß sie bereits durch weitere Untersuchungen hätte kontrolliert und ausgedehnt werden können, doch kann man wohl die Metallkomplexe, die Derivate des Nitroso-β-Naphthols sind, als innere Metallkomplexsalze ansehen.

Wir wollen diese Erörterungen über die Natur der Farbverbindungen mit der Besprechung eines ihrer Bestandteile abschließen, der wahrscheinlich eine sehr wichtige Rolle bei der Bildung der Adsorptionsverbindungen spielt, nämlich des Wassers.

Die Rolle des hygroskopischen Wassers betreffende Beobachtungen sind wenig zahlreich und quantitative Bestimmungen desselben in Anbetracht der Versuchsschwierigkeiten noch seltener. Im Laufe unserer Ausführungen in diesem Buche haben wir häufig die besonderen Eigenschaften erwähnt, die das Wasser aufweisen kann. So haben wir z. B. bei der Prüfung der Wasserechtheit getrockneter und nicht getrockneter Färbeproben keine Unterschiede gefunden, während die getrocknete Adsorptionsverbindung Kieselsäure-Methylenblau von dem feuchten Produkt sehr verschieden ist. Es ist da ein Feld für Untersuchungen, die noch kaum begonnen sind.

Man kennt eine Reihe direkter Farbstoffe, welche Wolle und Baumwolle in verschiedenen Nuancen färben. Wie E. Justin Müller[1]) gezeigt hat, scheinen sich diese Farbstoffe auf der Faser als verschieden hydratierte Verbindungen zu fixieren. Diese Farbstoffe sind z. B. auf Baumwolle nicht bügelecht, nehmen jedoch die ursprüngliche Farbe wieder an bei neuem Hydratieren. Hierher gehört u. a. das Diaminreinblau 3 R, das Baumwolle blau und Wolle und Seide korinthrot färbt.

E. Justin Müller hat auch gezeigt, daß die von diesen Farbstoffen hervorgebrachte Nuance dieselbe auf albuminierter Baum-

[1]) E. Justin Müller, Rev. gén. mat. col., p. 250 (1903).

Digitized by Google

wolle wie auf reiner Baumwolle ist, sie weicht also von der auf Wolle erzeugten Farbe ab.

Larguier des Bancels und H. Siegrist[1]) haben neuerdings zwei im übrigen wenig stabile, aber doch sehr interessante Farbstoffe untersucht, Pinachrom und Pinacyanol von den Höchster Farbwerken.

Das Pinachrom bildet mit Wasser eine violett gefärbte Lösung, mit Alkohol eine blaue Lösung.

In wässeriger Lösung färbt sich Seide reinblau und Wolle violettrot. Wenn man diese Fasern nach dem Färben im Trockenschrank auf 90° bringt, so ändert die Seide ihre Farbe nicht, während die Wolle blau wird. An der Luft nimmt die Wolle jedoch die frühere Farbe wieder an, indem sie Feuchtigkeit aufsaugt.

Bei Färben von Wolle oder Seide in der alkoholischen Lösung des Farbstoffes werden beide Textile gleichartig blau. Wenn man die Fasern aus dem alkoholischen Färbebade bringt und sie der Luft aussetzt, so behält die Seide ihre Farbe ohne jede Änderung bei, während die Wolle in dem Maße von Blau in Violettrot übergeht, wie die Feuchtigkeit der Luft zunimmt.

Das Pinacyanol liefert analoge Reaktionen. Diese wenigen Beobachtungen zeigen, daß das Wasser eine wichtige, leider noch wenig aufgeklärte Rolle bei den Farbverbindungen und infolgedessen auch bei den Adsorptionsverbindungen spielt.

Hinzuzufügen ist noch, daß die Mehrzahl der hygroskopisches Wasser enthaltenden Körper Substanzen von kolloider Natur oder mit Adsorptionseigenschaften sind. Je mehr man sich vom Kristalloidzustand entfernt, um so mehr nehmen die hygroskopischen Eigenschaften zu, wie uns einige Resultate zeigen, die wir einer Arbeit von C. Cherix[2]) über die in der Praxis hergestellten Berlinerblaufarben entnehmen.

Bekanntlich werden die in der Praxis hergestellten Berlinerblaufarben nicht durch doppelte Zerlegung von Eisenchlorid und Kaliumferrocyanid gewonnen, da die so gebildeten Produkte wegen ihrer dunklen und matten Farbe nicht zu gebrauchen sind.

Die technischen Berlinerblaufarben werden bei der Herstellung von Berlinerweiß $Fe''K_2[FeCy_6]$ durch Wirkung von Ferrosulfat auf Kaliumferrocyanid gewonnen. Dieses Produkt wird dann einem

[1]) Larguier des Bancels und H. Siegrist, Noch unveröffentlichte Mitteilungen.

[2]) C. Cherix, Dissertation (Lausanne 1909).

Digitized by Google

mehr oder weniger lang andauernden Oxydierungsprozeß unterzogen und schließlich mit Wasserdampf behandelt. Je nach Dauer und Intensität dieser Behandlungen bilden sich dann die verschiedenen Produkte der technischen Berlinerblauserie, wie Stahlblau, Pariserblau usw., die vom theoretischen Berlinerblau insofern abweichen, als sie stets noch Kalium enthalten, und sich voneinander durch die verschieden großen Ferromengen (Fe″) unterscheiden, die durch Oxydieren in Ferrigehalt übergeführt werden.

Nach Cherix können diese Produkte als definierte chemische Verbindungen betrachtet werden. K. A. Hoffmann, O. Heine usw., die gleichfalls eine Reihe von Ferrocyanidderivaten untersucht haben, sehen die letzteren auch als chemische Verbindungen an.

Die Menge des gesamten in diesen Produkten enthaltenen Wassers schwankt. Sie nimmt in dem Maße zu, wie das im Molekül enthaltene Kalium abnimmt (Stahlblau 4—5%, Pariserblau 11 bis 16%, theoretisches Berlinerblau 21—23%). Nur ein Teil dieses Wassers verschwindet bei 110°. In der untenstehenden Tabelle führen wir die Blaufarben, alle auf dieselbe Zahl von Ferrocyangruppen bezogen, auf und geben die Menge Wasser an, die bei 110° zurückbleibt.

	K	Fe″	Fe‴	Ferrocyan [$FeCy_6$]	Bei 110° zurückbleibendes Wasser
Kaliumferrocyanid	84	—	—	21	—
Stahlblau.	21	10,5	14,0	21	10,5—14
Stahlblau mit Kupferglanz	19,1	9,5	15,3	21	26,7
Pariserblau, gewöhnliches	16,8	8,4	16,8	21	29,4—37,8
Pariserblau m. Kupferglanz	15,4	7,0	18,2	21	33,6
Pariserblau, dunkel. . . .	12,25	12,25	15,75	21	42
Berlinerblau, theoretisch.	—	—	28,0	21	28—42

Was die technischen Berlinerblaufarben angeht, so nehmen mit den hygroskopischen Eigenschaften auch die Adsorptionseigenschaften zu, die Stabilität gegenüber Alkalien nimmt ab und die Farbe wird dunkler, indem sie von Schwachblau in Schwarzblau übergeht.

Man kann sich nun fragen, ob diese verschiedenen Verbindungen noch imstande sind, Wasser aufzusaugen, wenn man das hygroskopische Wasser durch Trocknen vollständig aus ihnen entfernt hat.

In den wenigen Fällen, die wir kennen, war der Vorgang folgender: Berlinerblaufarben, die bei hoher Temperatur vollständig

Digitized by Google

von Wasser befreit worden sind, binden nicht nur kein Wasser mehr, sondern sind schon teilweise zersetzt. Diese Tatsache wurde von K. A. Hoffmann und C. Cherix als Beweis dafür angesehen, daß das Wasser sogar noch fester an das Molekül gebunden ist wie das Cyan.

Wir haben auch gesehen, daß gefällte und hydratisierte Kieselsäure das gleiche Adsorptionsvermögen für Methylenblau besitzt wie gefällte, aber durch Glühen dehydratisierte Kieselsäure. Das Gegenteil ist der Fall mit Kaolin, das mehr Methylenblau adsorbiert, wenn es hydratisiert ist, wie wenn es geglüht ist (siehe S. 57).

Wir hielten es für nützlich, diese wenigen Beobachtungen über das Wasser zusammenzustellen, und schließen die auf die Adsorptionsverbindungen bezüglichen Erörterungen mit einer Hypothese ab, die die Konstitution der Wolle betrifft. Zahlreiche Forscher, die sich mit diesem Produkt oder anderen Albuminoiden beschäftigt haben, stellen sie durch den Komplex $W\langle^{NH_2}_{COOH}$ dar. Wir haben uns bereits über diese Formel geäußert und gesagt, daß das Vorhandensein „aktiver" Gruppen nicht nachgewiesen sei. Wäre es nicht logischer, die Wolle (oder die Albuminoide) als selbst aus einem Komplex verschiedener Produkte gebildet oder als Adsorptionsverbindung zu betrachten, in der anorganische Salze (Asche) direkt als Koagulierungsagentien im Augenblick der Bildung auftreten.

Diese Hypothese beruht auf der außerordentlichen Kompliziertheit der Wolle und der Tatsache, daß Wolle, dem Einfluß des Wassers ausgesetzt, stets eine kleine Menge Substanz abgibt, und die am meisten angegriffene Wolle gerade die mit reinem Wasser behandelte ist.

Zusammenhängende und gründliche Untersuchungen in dieser Richtung fehlen noch, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß die Wirkungen des Wassers auf Boden, der Dünger adsorbiert, auf Zement, auf Wolle, auf gefärbte Fasern manche Analogien ergeben werden, und man dabei Eigenschaften begegnen wird, die wir nur andeuten konnten, als wir die Widerstandsfähigkeit der Färbungen besprachen.

Damit haben wir diese Rundschau über die einzelnen Abschnitte des Färbeprozesses beendet. Indem wir von der Farbstofflösung zum Färbebad bei Nichtvorhandensein oder Vorhandensein von Elektrolyten übergingen und zu den Farbverbindungen weiterschritten, haben

Digitized by Google

wir die Ergebnisse der in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen dargelegt, wobei wir uns der Kolloidchemie als Ariadnefaden bedienten. Dem Leser werden die zahlreichen Punkte nicht entgangen sein, die einer Kontrolle und ergänzender Studien bedürfen. Auch die große Kompliziertheit der Färbeerscheinungen wird ihm aufgefallen sein. Trotzdem kann man ruhig sagen, daß man zur Lösung des Färbeproblems nun auf dem rechten Wege ist. Die Frage hat eine definitive Orientierung erfahren, und spätere Untersuchungen werden uns über die eigenartigen Adsorptionsverbindungen näher aufklären. Das Studium ihrer Beschaffenheit und ihrer Beziehungen zu den chemischen Verbindungen wird uns erlauben, unsere Kenntnisse über eine Reihe analoger Probleme von großer praktischer Bedeutung zu erweitern, und vielleicht sogar zu einer besseren Kenntnis der chemischen Verbindung selbst und ihres Mechanismus beitragen.

Digitized by Google

Autorenregister.

Andersen, N., 45, 93, 105, 156, 201.
Appleyard, J. R., 5, 6, 56, 81, 104, 111, 135.
Arrhenius, S., 17.

Baeyer, A. von, 2, 16.
Bain s. Mac Bain.
Bartlett, E., 42, 43, 192.
Batey, P., 26, 27.
Bancroft 3.
Bayliss, W. M., 33, 121, 141, 143, 207.
Beccari, B., 117, 143.
Bemmelen, J. M. van, 6, 55, 86, 207, 210.
Bentz 191.
Bergmann 2.
Bernthsen, A., 2, 16.
Berthelot, M., 70.
Berthollet 3.
Bevan, E. J., 5, 87.
Biltz, W., 6, 32, 47, 56, 76, 80, 104, 200, 208, 209.
Binz, A., 5, 47, 197.
Böttiger 2.
Bolley, P. A., 4.
Bourry 191.
Brandt, J., 136.
Bratkowsky, W., 47.
Bredig, G., 19, 30.
Breinl 135.
Brunner, L., 12.
Buntrock, A., 5.
Buxton, B. H., 33, 34, 44, 45, 121, 192.

Carius 206.
Caro, N., 2.
Chappuis, P., 87.
Chaptal 3.
Chassin 34.
Cherix, C., 218, 219, 220.
Chevreul 3.
Coehn, A., 101.
Colbert 1.
Cornu, F., 61.
Cross, C. F., 5, 87.
Crum, W., 4.

Davis, O. C., 56, 68.
Dilthey 216.
Dittler, E., 61.
Doelter, C., 61.
Dreaper, P. W., 5, 6, 84, 139, 172. 197.
Dufay 2.
Dutoit, Paul, 53.
— Pierre, 210, 213.

Ehrlich 167.
Engel, G., 4.

Farell, F. J., 5, 191.
Fischer, E. und O., 2.
Fichter, F., 130.
Flick, V., 191.
Friedländer, P., 2.
Frishwell, R. F., 139.
Freundlich, H., 7, 8, 30, 55, 66, 67, 70, 82, 83, 84, 86, 87, 113, 200, 207.
— und Losev, G., 7, 47, 56, 73, 75, 81, 82, 83, 111, 112, 115, 121, 173, 193, 200.
— und Neumann, W., 33, 34, 86, 114, 215.

Garçon, J., 5.
Garuti, V., 42, 48, 49, 51, 192.
Gelmo, P., 136, 190.
Georgievicz, G. von, 6, 16, 47, 56, 72, 75, 82, 100, 111, 154, 173.
Gibbs, J. V., 55, 67.
Gillet, C., 5, 86, 136, 201.
Gillièron, E., 48.
Girard 2.
Glassner, F., 59, 137, 193, 196.
Gnehm, R., und Rötheli 5, 6, 113, 115, 141, 190, 192, 197.
Goppelsröder, F., 120, 121.

Digitized by Google

Gore 88.
Gorke, H., 25.
Gräbe, C., 2.
Grand, L., 7, 56, 57, 62, 96, 138, 193, 200.
Grandmougin, E., 191.
Green, A. G., 2.
Grieß 2.
Grotus 21.

Hallit, A. W., 5.
Halphen, G., 139.
Hantzsch, A., 14, 15, 16.
Hellot 2.
Heermann, P., 5, 93, 111, 138, 139, 169.
Heidenhein 197.
Heine, O., 219.
Helmholtz, von, 113.
Henny, Th., 13, 198, 212.
Henry, V., 32, 70.
Higgins, S. H., 63.
Höber, R., 34.
Hoffman, W., 2.
— K. A., 219, 220.
Holmgreen, I., 121.
Homolka 15.
Hundeshagen, F., 61.
Hübner, J., 5, 84, 85, 172.

Ilinsky, G., 212.

Jacquemin 4, 196,
Jaubert, G. F., 16.
Jenny-Trumpy, Ad., 1.
Jess, C., 79, 122.
Julius, P., 49.
Jungfleisch, E., 70.
Justin-Müller s. Müller, E. J.,

Kalb 14.
Kalensky, E., 206.
Käufler 5.
Kehrmann, F., 9, 16.
Knecht, E., 4, 23, 47, 48, 49, 59, 63, 86, 106, 113, 121, 135, 173, 187, 193, 197.
— und Batey, P., 26, 27.
Knorre, G. von, 212.
Köchlin, H., 135.
Kohlrausch, F., 17, 25.
Kostanecki, St. von., 2, 9, 216.
Krafft, F., 5, 6, 31, 32.
Kuhlmann, F., 3.

Laire, de, 2.
Landsteiner, K., 207.
Lagergreen 55.
Larguier des Bancels, J., 32, 102, 190, 218.
Lauth, C., 2.
Ley 216.
Le Pileur d'Appligny 2.
Liebermann, C., 2, 9, 216.
Liebig, J. v., 2.
Löwy 72.
Lottermoser, A., 32.
Losev, G., 7, 47, 56, 73, 75, 81, 82, 83, 111, 112, 115, 121, 173, 193, 200.
Luther, R., 25.

Mac Bain, J. W., 56.
Macquer 2.
Markwald, W., 21.
Matthews, M., 86.
Mayer, A., 34.
Mazzoli, C., 57, 193.
Melzens 87.
Michaelis, L., 32, 33, 34, 207.
Mills, E. J., 5, 69.
Miolati, A., 14, 16.
Möhlau, R., 104.
Müller, A., 30.
Müller-Jacobs, A., 6, 62.
Müller-Justin, Ed., 6, 62, 139, 153, 191, 217.
Muth, W., 208.

Nägeli 30.
Napier 4.
Neumann, W., 33, 34, 86, 114, 215.
Nietzki, R., 2, 5, 9, 16, 139, 196.
Nölting, E., und Philipp, K., 16.
Noyes, A. A., 25.

O'Neil 4.
Ostwald, W., 6, 25, 55, 207.
— Wo., 30, 67, 121.
Otto 16.

Pelet-Jolivet, L., 7, 33, 34, 43, 61, 70, 71, 74, 81, 82, 101, 113, 129, 161, 167, 177, 193, 198, 209.
— und Andersen, N., 93, 105, 156, 201.
— und Garuti, V., 42, 48, 49, 51, 192.
— und Gillièron, E., 48.

Digitized by Google

Pelet und Grand, L., 7, 56, 57, 62, 96, 138, 193, 200.
— und Jess, C., 122.
— und Henny, T., 198.
— und Mazzoli, C., 57, 193.
— und Pfeffer, E., 122.
— und Siegrist, H., 48, 145, 209.
— und Wild, A., 16, 26.
Pellat, A., 113.
Perrin, J., 7, 89, 90, 91, 92, 99, 101, 102, 103, 112, 113, 133, 155.
Perger, von, 5.
Perkin, W., 2.
Persoz, J., 4.
Pfeiffer, P., 115.
Philip, K., 16.
Pouillet 87.
Preuner 31.
Prudhomme, M., 5, 191.

Quincke, G., 113.

Rählmann, E., 32, 33, 34.
Rawson, C., 49.
Reisse, E., 5, 190.
Riche, A., 139.
Richard, P., 191.
Ristenpart, E., 79.
Robertson, T. B., 55, 207.
Rohde, O., 14.
Rosenstiehl, A., 5.
Rötheli 5, 6, 113, 115, 141, 190, 192, 197.
Rothmund 21.
Roussin 2.
Runge 3.

Sammet, G. V., 25.
Schaeffer, G., 34.
Schloßberger, J. B., 4.
Schmidt, G. N. 56, 73, 74.
Schönbein 121.
Schröter, G. L., 5, 47, 197.
Schultz, G., 49.
Schulze 31.
Schützenberger, P. 3.
Schwalbe, C. G., 8, 63, 87.
Senderens, J. B., 87.
Seyewetz, A., 42, 136, 192.
Siegel, A., 173.
Siegrist, H., 52, 78, 159, 164, 209, 218.
Sisley, P., 6, 12, 21, 87, 106, 136, 140, 141, 154, 173, 196, 197, 198.
Spohn, G., 5.
Spring, W., 32, 210.
Silbermann, H., 5, 191.
Stepanor, R. A., 5, 56, 77, 85, 86.
Suida, W., 5, 47, 57, 59, 61, 86, 113, 136, 137, 138, 185, 187, 188, 189, 190, 193, 196, 197, 199, 201.

Takamine, J., 5, 69.
Tchugaeff 216.
Teague, O., 33, 34, 44, 45, 121, 192.
Teltscher, F., 85.
Terroine 34.
Tortelli, M., 14.

Utescher, K., 49.

Vaubel, W., 42, 43, 192.
Verdeil 56.
Vieweg, W., 84.
Villiger, V., 16.
Vignon, L., 4, 13, 21, 63, 88, 99, 104, 111, 141, 153, 154, 186, 187, 210.
Vierrordt 47.
von Knorre 212.
von Perger, H., 5.
von Weimarn, P. P., 41, 46.
Vorländer, D., 5.

Walker, J., 5, 6, 56, 81, 104, 111, 135.
Weber, C. O., 4, 60, 138, 141, 187, 197.
Weil, H., 16.
Werner, A., 115, 216, 217.
Wild, A., 79, 98, 141.
Wilson, A., 84, 172.
Wislicenius, H., 208, 209.
Witt, O. N., 2, 5, 9, 62, 196.

Zacharias, P. D., 6, 8, 32, 56, 62.
Zigsmondy, R., 30, 32.

OCT 12 1915

Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Organische Farbstoffe

Ergänzung der Vorlesungen über chemische Technologie

von

PROF. DR. H. WICHELHAUS

Geh. Regierungs-Rat, Direktor des technologischen Instituts der Universität Berlin

VI und 150 Seiten Gr.-8° mit 19 Abbildungen

Preis Mark 4.—, gut gebunden Mark 5.—

Knapp und klar und unterstützt durch zahlreiche erläuternde Abbildungen ist hier das große Feld der *organischen Farbstoffe* dem Verständnis *aller Gebildeten* näher gebracht

Aus den zahlreichen Besprechungen hier nur einige wenige Proben:

„Farben-Zeitung", Nr. 26, März 1909. ...Wer dieses schwierigste und umfangreichste Gebiet der chemischen Technik genauer kennt, wird dem Verfasser die Anerkennung für die geschickte Zusammenfassung auf einen verhältnismäßig kleinen Raum ohne Beeinträchtigung der Klarheit des Gesamtbildes nicht versagen können. ...

Das Verständnis der klar geschilderten und deshalb auch dem Nichtfachmann wohl einleuchtenden Prozesse wird noch durch eine Anzahl guter Abbildungen der erforderlichen Apparatur wesentlich gefördert.... *Dr. Markfeldt.*

„Deutsche Färber-Zeitung", Nr. 14, April 1909. ...Die leicht verständliche und übersichtliche Darstellungsweise macht es auch Kaufleuten, Zolltechnikern, Gewerbeinspektoren, Ingenieuren, überhaupt jedem gebildeten Laien möglich, dem Gang der Vorlesungen von Anfang bis zu Ende zu folgen. ... *Kl.*

„Brünner Monatsschrift für Textilindustrie", Nr. 11, Juni 1909. ...Das ganze Werk ist infolge großer Klarheit in der Darstellung, sowie guter Auswahl des Stoffes äußerst lesenswert. ...

Wir möchten das Buch unseren Lesern bestens empfehlen und sind sicher, daß es jedem Gebildeten große Freude bereiten wird, es zu lesen. ...

„Chemische Novitäten", Nr. 8, Mai 1909. ... Die Darstellung des Werkes ist anschaulich und klar, dabei allgemein verständlich. Der Hauptgesichtspunkt ist stets das Praktische. Theoretische Spekulationen (z.B. über die Natur der Farbstoffe, über Chromophore, Auxochrome usw.) sind fortgelassen. Zahlreiche Abbildungen vervollständigen den Text. ...

Im ganzen darf man das Buch begrüßen als willkommene Ergänzung zu den mehr theoretisch gehaltenen Lehrbüchern über organische Farbstoffe (z. B. Nitzkis Werk) und seine Anschaffung wohl empfehlen. *G. R.*

„Österreichische Wollen- und Leinen-Industrie", Nr. 15, August 1909. ... Jedem, der mit künstlichen Farbstoffen zu tun hat, kann die schön ausgestattete Broschüre als Wegweiser nur bestens empfohlen werden. *E.*

„Chemiker-Zeitung", Nr. 104, 1909. ... Für den mit Formeln Vertrauten gibt es aber einen guten Überblick über diese für Deutschland so wichtige Industrie und wird dem im praktischen Leben stehenden Laien sowie den Lehrern von Handels- und Mittelschulen usw. ein sehr wertvolles Mittel zur Belehrung bieten. *Siegmund.*

„Zeitschrift für angewandte Mikroskopie", 1909, Nr. 4. ... Jeder, der mit Farbstoffen arbeiten muß, wird das Werk lesen müssen. ... *W.*

Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE
UND
INDUSTRIE DER KOLLOIDE
(„KOLLOID-ZEITSCHRIFT")

Wissenschaftliche und technische Rundschau für das Gesamtgebiet der Kolloide

Unter Mitarbeit von zahlreichen Gelehrten und Technikern
herausgegeben von

DR. WOLFGANG OSTWALD
Privat-Dozent an der Universität Leipzig
IN LEIPZIG

Die Hefte enthalten *wissenschaftliche und technische Originalarbeiten*, Referate über Publikationen des In- und Auslandes, genaue Patentberichterstattung, Bücher-Besprechungen, Korrespondenzen usw. usw.

Monatlich erscheint ein Heft im Umfange von durchschnittlich 3 Bogen (48 Seiten) Quartformat. Zirka 20 Bogen bilden einen Band. Preis des Bandes M. 12.—.

Hierzu erscheinen als Ergänzung:

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD

Die „Kolloidchemischen Beihefte" erscheinen in zwanglosen Heften im Umfang von 2—3 Bogen Oktavformat. 12 Hefte (30 Bogen) bilden einen Band. Preis des Heftes für Abnehmer des Bandes M. 1.—, einzeln M. 1.20. Die Kolloidchemischen Beihefte können selbständig abonniert werden. Sie sind bestimmt, die **größeren Arbeiten** mehr monographischen Charakters aufzunehmen, um solche **rasch** und auf **einmal** veröffentlichen zu können. Es soll damit das für Autor und Leser gleich lästige Hinausziehen der Veröffentlichung auf Monate und durch mehrere einzelne Fortsetzungen der „Kolloid-Zeitschrift" vermieden werden.

Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Unter anderem erschienen folgende Arbeiten über

Färberei und Farbstoffe

in der Kolloid-Zeitschrift:

Freundlich und **Neumann**: Zur Systematik der Farbstofflösungen.
— und **Losev**: Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern.
R. Höber und **Chassin**: Die Farbstoffe als Kolloide und ihr Verhalten in der Niere vom Frosch.
Rich. Möhlau: Zur Kenntnis der Beizenfärbung.
L. Pelet: Über die Verbindung von Farbsäuren mit Farbbasen.
— und **N. Andersen**: Einfluß von Säuren und Basen auf den Färbungsvorgang.
— — Fixierung verschiedener Derivate desselben Farbstoffes und Theorie der Färbung.
— und **Garuti**: Volumetrische Gehaltsbestimmungen von basischen Farbstoffen mittels saurer Farbstoffe.
— und **Grand**: Fixierung einiger Farbstoffe durch mineralische Substanzen.
— — Einfluß von Salzen auf den Färbungsvorgang.
— und **A. Wild**: Untersuchungen über die Farbstoffe in Lösung.
— und **Ch. Jeß**: Über den kapillaren Aufstieg von Farblösungen.
Raph. Ed. Liesegang: Zur Kritik der histolog. Färbemethoden.
Woudstra: Eine rote kolloide Chromoxidlösung.
Ed. Justin-Mueller: Adsorption (Färbung), Verkleben (Verfilzen) der Wollfaser und Quellungsaffinität.
— Die Kolloidchemie in der Druckereipraxis.
Pelet-Jolivet: Über die Adsorptionsverbindungen.
— und **Siegrist**: Einfluß der Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen auf die Färbung.
— Über den kapillaren Aufstieg der Farbstoffe
Carl Schwalbe: Fortschritte der Färberei (kritischer Jahresbericht).
Pappadà: Über die Koagulation des Berlinerblaus.
Lüppo-Cramer: Verhalten von Farbstoffen gegen die Hydrosole der Silberhaloide.
Zacharias: Theorie des Färbevorgangs.

Außerdem enthält fast jedes Heft zahlreiche einschlägige Referate und Patentbesprechungen, so daß sich die andauernde Beobachtung der Kolloid-Zeitschrift für jeden der sich wissenschaftlich mit **Farben** und **Färbeprozeß** befaßt, dringend empfiehlt.

Digitized by Google

Digitized by Google